

**F-Nor-steranthren, 8-Methyl-F-nor-steranthren
und verwandte Kohlenwasserstoffe**

von
Dieter Kießling
aus Hof/Saale

Erlangen 1962



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548821_0109

F-Nor-steranthren, 8-Methyl-
F-nor-steranthren
und
verwandte Kohlenwasserstoffe

Inaugural-Dissertation
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Dieter Kießling
aus Hof/Saale

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 28. November 1962

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Volz
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Buchta
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für
Organische Chemie der Universität Erlangen-
Nürnberg ausgeführt in der Zeit von Mitte
September 1959 bis Mitte Mai 1962.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Buchta,
bin ich zu Dank verpflichtet für viele wertvolle An-
regungen und stets wohlwollende Unterstützung.



Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

INHALTSVERZEICHNIS

A. Allgemeiner Teil	Seite
Genese maligner Tumoren durch Einwirkung chemischer Substanzen	1
Beziehungen zwischen Konstitution und Aktivität cancerogener Kohlenwasserstoffe	3
20-Methyl-cholanthren aus Deshydroxy-cholsäure .	4
3,6-Dimethyl-steranthren aus Cholestrin	6
3,6,6-Trimethyl-F-nor-steranthren aus Cholestrin	7
Acenaphthen-diessigsäure-(4,5) (IX)	9 ff.
3,4-Benz-pyracen (XV), F-Nor-steranthren (XX) und 8-Methyl-F-nor-steranthren (XXI)	13 ff.
3-Phenyl-acenaphthen (XXXIX) und 3-Phenyl-pyracen (XXXVI)	16 ff.
UV-Absorptionsspektren	21 ff.

B. Experimenteller Teil

α -Äthoxalyl- β -[indanyl-(1)]-propionsäure- methylester (II) (Rohprodukt)	31
2a,3-Dihydro-acenaphthen-dicarbonsäure-(4,5)- anhydrid (III)	32
Acenaphthen-dicarbonsäure-(4,5)-anhydrid (IV) ..	33
4,5-Bis-hydroxymethyl-acenaphthen (V)	33
4,5-Bis-brommethyl-acenaphthen (VII)	34
4,5-Bis-cyanmethyl-acenaphthen (VIII)	35

Acenaphten-diessigsäure-(4,5) (IX)	36
2a,3,4,4a-Tetrahydro-pyracen-on-(1)	36
β -[2a,3,4,4a-Tetrahydro-pyracenoyl-(7) - propionsäure (XI)	37
δ -[2a,3,4,4a-Tetrahydro-pyracenyl-(7)]- buttersäure (XII)	38
[1'-Oxo-1',2',3',4'-tetrahydro-7,8-benz]- 2a,3,4,4a-tetrahydro-pyracen (XIII)	39
[1',2',3',4'-Tetrahydro-7,8-benz]- 2a,3,4,4a-tetrahydro-pyracen (XIV)	40
3,4-Benz-pyracen (XV)	41
[1'-Oxo-2'-hydroxymethylen-1',2',3',4'-tetra- hydro-7,8-benz]-2a,3,4,4a-tetrahydro- pyracen (XVI)	41
[1'-Oxo-2'-formyl-2'-(3-oxo-butyl)-1',2',3',4'- tetrahydro-7,8-benz]-2a,3,4,4a-tetrahydro- pyracen (XVII) (Rohprodukt)	43
8-Oxo-2a,3,4,4a,8,9,10,10a,11,12-dekahydro- F-nor-steranthren (XVIII)	44
2a,3,4,4a,8,9,10,10a,11,12-Dekahydro- F-nor-steranthren (XIX)	44
F-nor-steranthren (XX)	45
8-Methyl-F-nor-steranthren (XXI)	46
β -Phenyl- β -[inden-(2)-yl-(1)]-propionsäure- methylester (XXIV)	47
β -Phenyl- β -[indanyl-(1)]-propionsäure- methylester (XXV)	48
β -Phenyl- β -[inden-(2)-yl-(1)]-propionsäure	48
Phenyl-[indanyl-(1)]-malonsäure- diäthylester (XXVII)	49
Phenyl-[indanyl-(1)]-essigsäure (XXVIII)	50
Phenyl-[indanyl-(1)]-acetyl-chlorid (XXIX)	51
Phenyl-[indanyl-(1)]-acetyl-diazomethan (XXX) ..	51

β -Phenyl- β -[indanyl-(1)]-propionsäure- methylester (XXV)	52
β -Phenyl- β -[indanyl-(1)]-propionsäure (XXVI) ...	52
3-Phenyl-5-oxo-2a,3,4,5-tetrahydro- acenaphthen (XXXI)	53
3-Phenyl-2a,3,4,5-tetrahydro-acenaphthyliden- essigsäure-(5) bzw. 3-Phenyl-2a,3-dihydro- acenaphthen-essigsäure-(5) (XXXII)	54
3-Phenyl-2a,3,4,5-tetrahydro-acenaphthen- essigsäure-(5) (XXXIII)	55
4-Phenyl-2a,3,4,4a-tetrahydro-pyracen-on-(1) (XXXIV)	56
3-Phenyl-2a,3,4,4a-tetrahydro-pyracen (XXXV) ...	57
3-Phenyl-pyracen (XXXVI)	58
5-Hydroxy-3-phenyl-2a,3,4,5-tetrahydro- acenaphthen (XXXVII)	58
3-Phenyl-2a,3-dihydro-acenaphthen (XXXVIII)	59
3-Phenyl-acenaphthen (XXXIX)	59

A. ALLGEMEINER TEIL

Die Möglichkeit einer Heilung maligner Tumoren ist in den letzten Dezennien zu einem der Schwerpunkte medizinischer Forschung geworden. Um Medikamente, welche die Ausbreitung einer Krebsgeschwulst hemmen oder sie zu beseitigen vermögen, im Tierversuch erproben zu können, muß man die Möglichkeit haben, ein Carcinom oder Sarkom nach Belieben an verschiedenen Stellen des tierischen Organismus zu erzeugen. Maligne Tumoren können sowohl durch physikalische (Röntgen-, γ -Strahlung, Licht- oder Hitzeeinwirkung) als auch durch chemische Ursachen entstehen. Hier soll nur auf die letzteren eingegangen werden.

Es ist eine der Aufgaben des Organikers, cancerogene Substanzen für Tierversuche zur Verfügung zu stellen und die Zusammenhänge zwischen der chemischen Struktur und der cancerogenen Aktivität zu erforschen. Bis heute kennt man etwa fünfhundert chemische Substanzen, die bei Versuchstieren (Maus, Ratte, Kaninchen, Taube) bösartige Geschwülste erzeugen.

Schon vor etwa 190 Jahren erkannte PERCIVAL POTT eine Beziehung zwischen Krebsentstehung und der dauernden Berührung mit bestimmten chemischen Substanzen. Er beschrieb Haut- und Scrotalkrebs bei Schornsteinfegern. Hundert Jahre später berichtete R. v. VOLKMANN über das Hautcarcinom der Arbeiter in den sächsischen Braunkohlengebieten. In den zwanziger und dreißiger Jahren dieses

Jahrhunderts wurde von verschiedenen Autoren festgestellt, daß Arbeiter, die mit Steinkohlenteer und seinen Folgeprodukten zu tun haben, besonders häufig von Hautcarcinomen befallen werden.

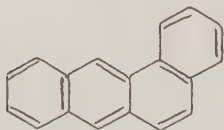
Innerhalb kurzer Zeit konnte die Struktur der Bestandteile aufgeklärt werden, die für die cancerogene Aktivität des Teeres verantwortlich sind. Es sind bestimmte aromatische Kohlenwasserstoffe, die sich vom 1,2-Benzanthracen ableiten. Der Grundkörper selbst wurde von J.W. COOK, C.L. HEWETT und J. HIEGER ¹⁾ aufgefunden; er ist nur schwach cancerogen. Besonders hervorzuheben sind das

1,2,5,6-Dibenz-anthracen, das eine starke Aktivität aufweist,

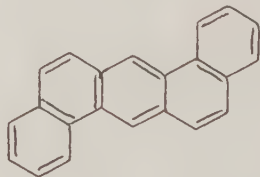
das 3,4-Benz-pyren, das J.W. COOK, C.L. HEWETT und J. HIEGER ²⁾ im Jahre 1933 aus dem Steinkohlenteer isolierten, und dessen Vorkommen im Zigarettenrauch und in den Auspuffgasen von Motorfahrzeugen als eine Ursache für das Ansteigen des Lungenkrebses in Ländern mit hohem Zigarettenkonsum und starker Motorisierung angesehen wird,

sowie das

20-Methyl-cholanthren, das in seinem Aufbau Ähnlichkeit mit den Steroiden aufweist und von hoher Aktivität ist.



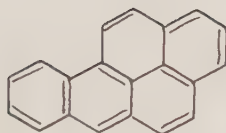
1,2-Benz-anthracen



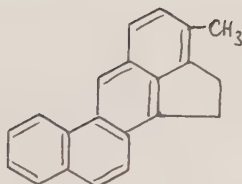
1,2,5,6-Dibenz-anthracen

1) J. chem. Soc. (London) 1933, 397

2) J.chem. Soc. (London) 1933, 396



3,4-Benz-pyren



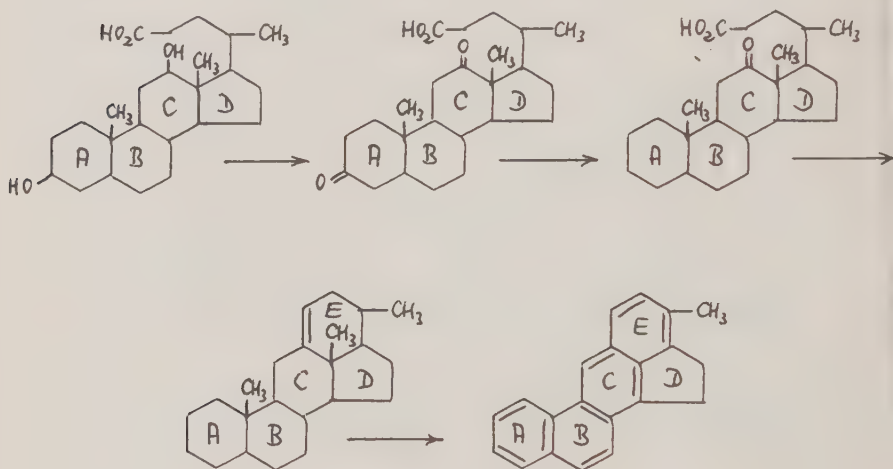
20-Methyl-cholanthren

Die cancerogene Wirkung des 1,2-Benz-anthracens wird erhöht durch Alkyl-Substituenten an den C-Atomen 5, 6, 9 und 10 und vermindert durch solche in 3-, 4-, 7- und 8-Stellung. Weiterhin ist die Aktivität von der Länge der Seitenkette abhängig: Methyl-, Äthyl- und Propylgruppen erhöhen sie, während längere Reste, wie Hexyl, Heptyl oder Octyl, sie vermindern oder aufheben. Anthracen-Derivate, die zwar an den wirkungssteigernden C-Atomen 5, 6, 9 und 10 Substituenten tragen, in denen aber der Ring A durch Methylgruppen in 1- und 2-Stellung oder durch einen Cyclopenten-Ring ersetzt ist, zeigen keinerlei Aktivität. Der benzolische Ring A ist also für eine cancerogene Wirksamkeit erforderlich.

Eine wichtige Eigenschaft dieser Kohlenwasserstoffe ist ihre Unlöslichkeit in Körperflüssigkeiten. Infolge der sehr langsamen Resorption bleibt am Ort der Applikation lange Zeit eine hohe Konzentration erhalten, was für die Wirksamkeit von Wichtigkeit ist. Die Einführung wasserlöslicher Gruppen, wie -OH, -SO₃H oder -COOH, macht die Verbindungen unwirksam, da sie bei der üblichen Latenzzeit von drei bis vier Monaten längst ausgeschieden sind, bevor sie eine Mutation der gesunden Zellen zu Krebszellen hätten bewirken können.

Die bereits erwähnte Ähnlichkeit des 20-Methyl-cholanthrens mit den Steroiden gab J.W. COOK Veranlassung zu der Hypothese, daß sich dieser Kohlenwasserstoff durch einen anormalen Stoffwechsel aus Sterinen und

Gallensäuren unter physiologischen Bedingungen im Organismus des Menschen und der Tiere bilden könnte. Zu dieser Annahme angeregt wurde der englische Forscher durch Arbeiten von H. WIELAND und E. DANE ³⁾, denen es im Jahre 1933 gelang, Deshydroxy-cholsäure auf folgendem Weg in 20-Methyl-cholanthren zu überführen:



Die Darstellung des 20-Methyl-cholanthrens aus Cholsäure ist ein weiteres Beispiel für einen Übergang aus der Steroidreihe in einen aromatischen Kohlenwasserstoff.

Ein Vorgang dieser Art erfordert also vier verschiedene chemische Reaktionen, die unter physiologischen Bedingungen ablaufen müßten:

- a) Die Oxydation sekundärer Alkoholgruppen zu Ketogruppen.
- b) Die partielle Reduktion einzelner Ketogruppen zu Methylengruppen.
- c) Den Ringschluß.
- d) Die Dehydrierung zum aromatischen System.

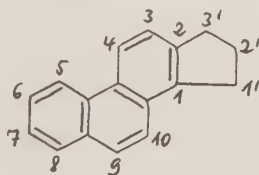
3) Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 219, 240 (1933)

Die Möglichkeit eines solchen Prozesses wird von A. BUTENANDT ⁴⁾ diskutiert. H. DANNENBERG ⁵⁾ versucht diesen Ablauf wie folgt zu beweisen:

1. Durch Isolierung cancerogener Verbindungen aus krebserkrankten Organen. Diese Versuche verliefen bislang negativ ⁶⁾. Es ist jedoch möglich, daß die cancerogene Verbindung im Organismus umgewandelt wird und nicht mehr isoliert werden kann, nachdem sie die Mutation der gesunden zu Krebszellen bewirkt hat. Dadurch ist also die COOK'sche Hypothese nicht als widerlegt zu betrachten.
2. Durch die Synthese verschiedener Abwandlungsprodukte von Steroiden und ihre Prüfung auf cancerogene Aktivität. Auf diese Weise wurden gewisse Erfolge erzielt.

Werden Steroide in aromatische Kohlenwasserstoffe umgewandelt, so sind vier Typen von Aromaten zu erwarten:

- a) Das 1,2-Cyclopenteno-phenanthren oder Methylhomologe davon entstehen aus den Corticosteroiden sowie den weiblichen und männlichen Sexualhormonen. Das 1,2-Cyclopenteno-phenanthren erwies sich im Tierversuch als inaktiv, während das 3'-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren (Diels'scher Kohlenwasserstoff) bei der Maus Sarkome erzeugt.



Das 4-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren und das 9,10-Dimethyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren lassen bei der Maus Mammacarcinome entstehen.

- b) Steroide mit einer fünf Kohlenstoffatome enthaltenden

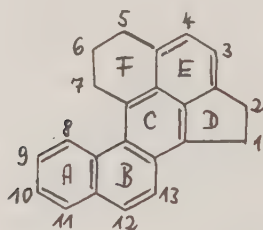
4) Angew. Chem. 53, 345 (1940)

5) Liebigs Ann. Chem. 568, 100 (1950)

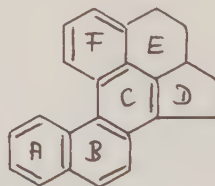
6) A. BUTENANDT, Dtsch. Ges. Inn. Med. 55, 324 (1949)

Seitenkette am C-Atom 17 (wie die Gallensäure) können unter Ausbildung eines weiteren Ringes (E) in das 20-Methyl-cholanthren übergehen.

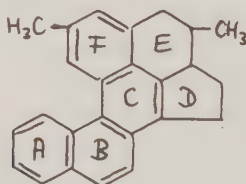
- c) Eine Steroidverbindung, die acht Kohlenstoffatome in geradliniger Anordnung in der 17-Stellung trägt, würde zu einem hexacyclischen Kohlenwasserstoff führen. Nach W. BERGMANN ⁷⁾ könnte aus dem Cholesterin das "Steranthren" entstehen. H. DANNENBERG ⁵⁾ gab dem Grundkohlenwasserstoff den Namen Steranthren und bezeichnete die Verbindung, welche aus dem Cholesterin entstehen könnte, als 3,6-Dimethyl-steranthren. Nach der Art der Verteilung der Doppelbindungen im Steranthren sind zwei Isomere möglich:



lin.-Steranthren



ang.-Steranthren



3,6-Dimethyl-steranthren

Der Kohlenwasserstoff mit der 1,2-Benz-anthracen-Gruppierung wird als lin.-Steranthren bezeichnet.

7) Z. Krebsforschung 48, 546 (1939)

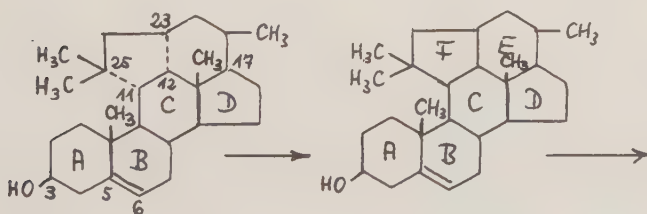
Der Kohlenwasserstoff, welcher vom 3,4-Benz-phenanthren abgeleitet werden kann, heißt ang.-Steranthren.

Die Überführung von Sterinen in das 3,6-Dimethylsteranthren, wie sie von W. BERGMANN postuliert wurde, konnte bis jetzt noch nicht verwirklicht werden.

Auch die Synthese des lin.-Steranthrens ist bis jetzt noch nicht geglückt. Jedoch gelang es H. DANNENBERG ⁸⁾ im Jahre 1955, das ang.-Steranthren darzustellen.

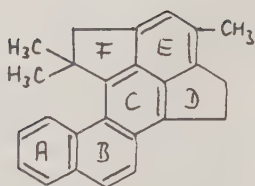
Diese Verbindung ist im Pinselungs- und Injektionstest an der Maus so wirksam wie 20-Methyl-cholanthren und 3,4-Benz-pyren.

- d) Im Jahre 1961 wiesen E. BUCHTA und D. KIESSLING ⁹⁾ darauf hin, daß der neugebildete Ring F ein Fünfring sein kann, wenn die Verknüpfung an den C-Atomen 11 und 25 erfolgt. Der nach Dehydratisierung und Aromatisierung gebildete Kohlenwasserstoff wäre als 3,6,6-Trimethyl-F-nor-steranthren zu bezeichnen, das - ebenso wie der Grundkohlenwasserstoff, das F-Nor-steranthren oder 11,18-Ace-cholanthren - nach den bisherigen Erfahrungen stark cancerogen sein sollte.

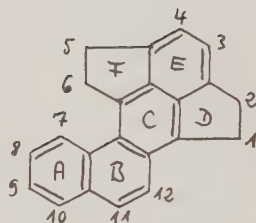


8) Liebigs Ann. Chem. 593, 232 (1955)

9) Naturwissenschaften 48, 302 (1961)



3,6,6-Trimethyl-F-
nor-steranthren



F-Nor-steranthren

Das F-Nor-steranthren kann auch als 5,10,8,9-Bis-ace-1,2-benz-anthracen angesehen werden; das bedeutet, daß an dreien der vier aktivitätserhöhenden C-Atome Substituenten sitzen. Die Verbindung sollte somit mindestens so wirksam sein wie das 20-Methyl-cholanthren, das ebenfalls an drei wirkungserhöhenden Stellen substituiert ist.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Darstellung der Acenaphthen-diessigsäure-(4,5) (IX) berichtet, sowie über eine Synthese des F-Nor-steranthrens (XX) und des 8-Methyl-F-nor-steranthrens (XXI) und über die Darstellung des 3,4-Benz-pyracens (XV), des 3-Phenyl-pyracens (XXXVI) und des 3-Phenyl-acenaphthens (XXXIX). In XV sind die Ringe B, C, D, E und F, in XXXVI die Ringe A, C, D, E und F und in XXXIX die Ringe A, C, E und F von XX enthalten.

Acenaphthen-diessigsäure-(4,5) (IX)

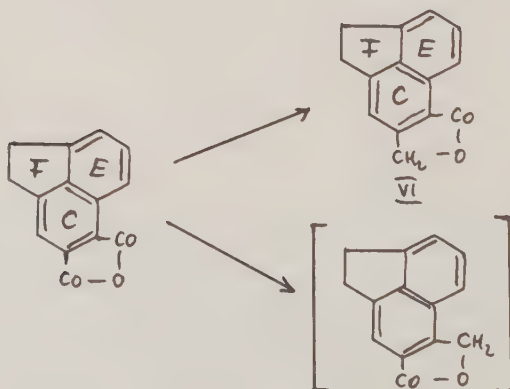
Zur Darstellung von IX gingen wir aus vom β -[Indanyl-(1)]-propionsäure-methylester (I) ¹⁰⁾, der mit Oxalsäure-diäthylester zum α -Äthoxalyl- β -[indanyl-(1)]-propionsäure-methylester (II) kondensiert wurde. II wurde als Rohprodukt dem Ringschluß mit konz. Schwefelsäure unterworfen. Bei den ersten Versuchen fiel das 2a,3-Dihydro-acenaphthen-dicarbonensäure-(4,5)-anhydrid (III) in zähflüssiger, nicht filtrierbarer Form an. Durch Ausschütteln mit Benzol und Abdampfen des Lösungsmittels wurde ein gewisser Reinigungseffekt erzielt. Die Verbindung enthielt aber trotzdem noch harzige Nebenprodukte und ließ sich nicht umkristallisieren. Die Begleitsubstanzen blieben jedoch bei der Sublimation im Hochvakuum zurück, und das Anhydrid ließ sich gut aus Ligroin umkristallisieren. Um das zeitraubende Ausschütteln zu umgehen, versuchten wir die schmierige Konsistenz der Verbindung nach dem Ringschluß zu beseitigen, indem wir in mehreren Ansätzen die Darstellungsbedingungen variierten. Während Änderungen der Reaktionsdauer bei der Kondensation sowie Änderungen der Mengenverhältnisse der beiden Komponenten ohne Erfolg waren, gelang es uns, den Ringschluß so zu verbessern, daß beim Ausfällen das Anhydrid in fester, filtrierbarer Form anfiel. Es erwies sich am besten, das rohe II langsam in die konz. Schwefelsäure einzutropfen und dabei die Temperatur zwischen 15 und 20° zu halten. Beim Eingießen in dünnem Strahl besteht die Gefahr lokaler Überhitzung, da die freiwerdende Wärme sich nicht rasch genug verteilt. Bei Versuchen über die Dauer des Ringschlusses stellten wir fest, daß es am günstigsten ist, das Gemisch 2 1/2 Stdn. stehen zu lassen.

Die Dehydrierung von III zum Acenaphthen-dicarbon-

10) H. RAPOPORT und J.Z. PASKY, J. Amer. chem. Soc. 78,
3788 (1956)

säure-(4,5)-anhydrid (IV) wurde mit der berechneten Menge Schwefel durchgeführt. Das anfallende dunkel gefärbte Produkt konnte jedoch nicht umkristallisiert werden. Ein Versuch ergab, daß die Substanz sich nach Sublimation im Hochvakuum gut aus Benzol umkristallisieren ließ.

Die Reduktion von IV zum 4,5-Bis-hydroxymethyl-acenaphthen (V) wurde mit Lithiumalanat in absol. Tetrahydrofuran vorgenommen. Dabei ist zu beachten, daß IV nach der Sublimation aus Benzol umkristallisiert werden muß, bevor es reduziert wird. In einem Falle, als wir es nach der Sublimation sofort reduzierten, erhielten wir in geringer Ausbeute eine Substanz, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol einen Schmelzpunkt von $185 - 186^{\circ}$ hatte. Nach den Analysenwerten liegt ein Lacton vor. Bei der Reduktion kann sowohl die am C-Atom 4 als auch die am C-Atom 5 sitzende Carbonylgruppe angegriffen werden:



Es ist jedoch wahrscheinlich, daß aus sterischen Gründen die Carbonylgruppe am C-Atom 4 reduziert wird, während die dem Ring E benachbarte unverändert bleibt. Es liegt demnach das 4-Hydroxymethyl-acenaphthen-carbon-

säure-(5)-lacton (VI) vor. Ein Vergleich der für VI berechneten und der gefundenen Analysenwerte ergibt folgendes Bild:

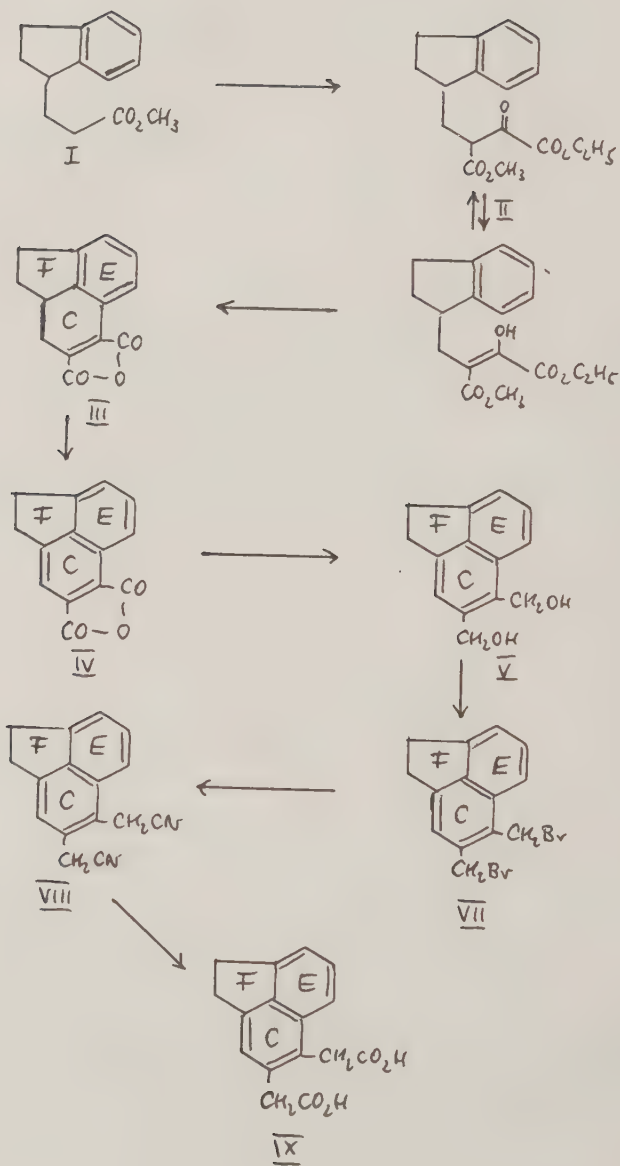
4,151 mg Subst.	12,09 mg CO ₂	1,79 mg H ₂ O
3,717 mg Subst.	4,32 ccm n/50 Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösung	
C ₁₄ H ₁₀ O ₂ (210,2)	Ber. C 79,98 H 4,79 O 15,22	
	Gef. C 79,48 H 4,83 O 15,49	

Das Diol V führten wir mit Phosphortribromid in das 4,5-Bis-brommethyl-acenaphthen (VII) über. Das dunkel gefärbte Rohprodukt ließ sich wiederum nicht umkristallisieren. Wir extrahierten es mit Petroläther im Soxhlet und erhielten ein gelbes Produkt, das wir gut aus Ligroin umkristallisieren konnten.

Die Überführung von VII in das 4,5-Bis-cyanmethyl-acenaphthen (VIII) mit Kaliumcyanid in wäßrigem Äthanol gelang nur mit schlechter Ausbeute. Wir stellten fest, daß die Halogenverbindung sich mit warmem Äthanol zum Teil wieder in das Diol V umwandelte. Diese Reaktion ist sicher die Ursache für die schlechte Ausbeute bei der Kolbe-Reaktion. Andererseits ging die Umsetzung in kaltem Äthanol, in dem VII nicht verändert würde, so langsam vor sich, daß diese Methode nicht brauchbar war.

Die Verseifung von VIII zur Acenaphthen-diessigsäure-(4,5) (IX) wurde mit 40Vol.-proz. Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Eisessig vorgenommen. Nach dem Umfällen und Umkristallisieren aus 30-proz. Essigsäure bildet IX schwachgelbe Kristalle vom Schmp. 232 - 233°.

Da die Gesamtausbeute an IX (bezogen auf I) nur zwei bis drei Prozent betrug, sahen wir von einer Überführung in das F-Nor-steranthren (XX) einstweilen ab und wandten uns dem im nächsten Abschnitt beschriebenen Syntheseweg für XX zu.



3,4-Benz-pyracen (XV), F-Nor-steranthren
(XX) und 8-Methyl-F-nor-steranthren (XXI)

Zur Synthese von XV, XX und XXI gingen wir aus vom 2a,3,4,4a-Tetrahydro-pyracen (X), das eine Struktur zeigt, wie sie in den Ringen C, D, E und F des F-Nor-steranthrens vorliegt. X gewannen wir nach A.G. ANDERSON jr. und R.H. WADE ¹¹⁾, vereinfachten jedoch die Darstellung der β -[Indanyl-(1)]-propionsäure nach H. RAPOPORT und J.Z. PASKY ¹⁰⁾. Hierdurch war dieser Weg günstiger als der zweite von A.G. ANDERSON jr. und R.G. ANDERSON ¹²⁾ angegebene, weil er eine bessere Gesamtausbeute lieferte. Der Ringschluß der 2a,3,4,5-Tetrahydro-acenaphthen-essigsäure-(5) zum 2a,3,4,4a-Tetrahydro-pyracen-on-(1) wurde mit wasserfreier Flußsäure durchgeführt, während A.G. ANDERSON jr. und R.H. WADE ihn mit dem Säurechlorid und wasserfreiem Aluminiumchlorid in Nitrobenzol vollzogen.

Zunächst unterwarfen wir das Pyracen selbst einer Friedel-Crafts-Acylierung mit Bernsteinsäureanhydrid. Die Ergebnisse waren jedoch sehr unbefriedigend, da das Reaktionsprodukt in unreiner Form und schlechter Ausbeute anfiel, obwohl wir stets von reinem Pyracen ausgingen. Es ist möglich, daß Aluminiumchlorid einen zu aktiven Katalysator für diese Reaktion darstellt. Weiterhin scheinen die beiden in den peri-Stellungen befindlichen Fünfringe das Naphthalin-System in seiner Reaktionsfähigkeit zu beeinträchtigen ¹²⁾.

Das 2a,3,4,4a-Tetrahydro-pyracen (X), das als Tetralin-Derivat den Substituenten ohnehin in die β -Stellung dirigiert, ergab bei der Acylierung ein leicht zu reini-

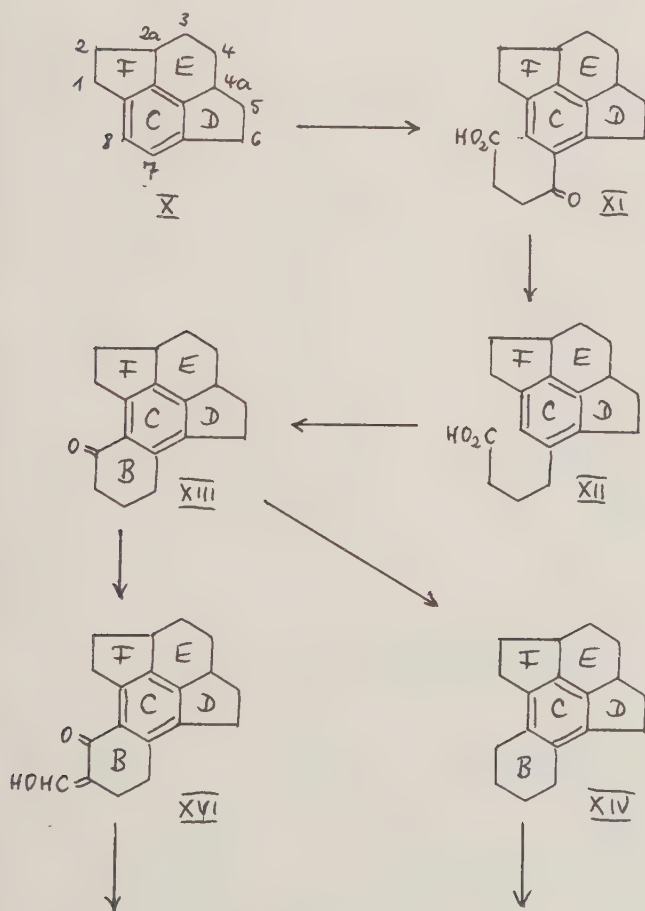
11) J. Amer. chem. Soc. 74, 2274 (1952)

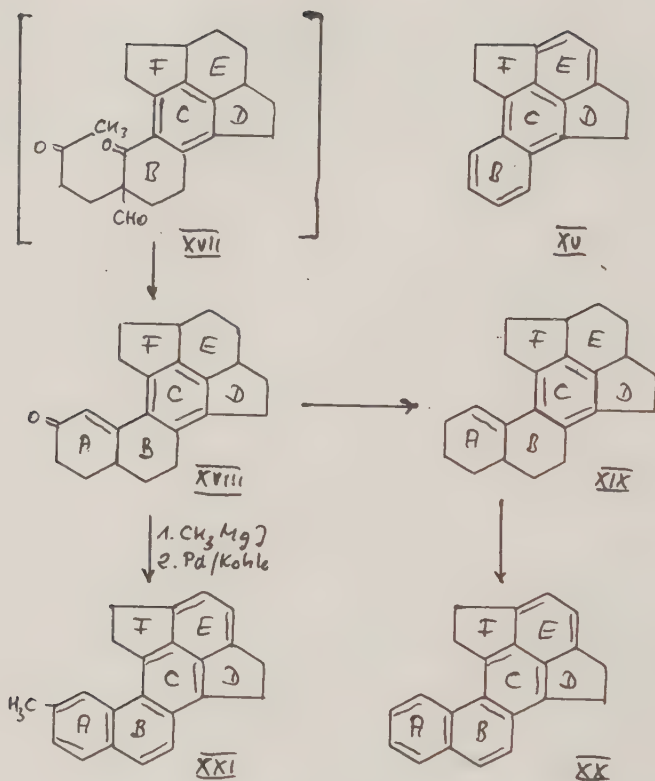
12) J. org. Chemistry 22, 1197 (1957)

gendes Produkt in guter Ausbeute. Die Reduktion der so erhaltenen β -[2a,3,4,4a-Tetrahydro-pyracenoil-(7)]-propionsäure (XI) nach Huang-Minlon zur γ -[2a,3,4,4a-Tetrahydro-pyracetyl-(7)]-buttersäure (XII) gelang ebenso gut wie deren Ringschluß mit wasserfreier Flußsäure zum [1'-Oxo-1',2',3',4'-tetrahydro-7,8-benz]-2a,3,4,4a-tetrahydro-pyracen (XIII). Daraus stellten wir durch Reduktion nach Huang-Minlon das [1',2',3',4'-Tetrahydro-7,8-benz]-2a,3,4,4a-tetrahydro-pyracen (XIV) her, das ein sechsfach substituiertes Benzol ist. Seine Dehydrierung mit 10-proz. Pd/Kohle lieferte das gelbe 3,4-Benz-pyracen (XV), dessen verdünnte Lösungen intensiv blau fluoreszieren.

Die Überführung von XIII in das [1'-Oxo-2'-hydroxymethylen-1',2',3',4'-tetrahydro-7,8-benz]-2a,3,4,4a-tetrahydro-pyracen (XVI) durch Umsetzung mit Ameisensäure-äthylester und Na-Methylat in absol. Benzol gelang in guter Ausbeute. XVI ist nur schwierig zur Kristallisation zu bringen. Die Michael-Addition von XVI mit Methyl-vinyl-keton unter Verwendung von wenig Na-Methylat als Katalysator ergab das [1'-Oxo-2'-formyl-2'-(3-oxo-butyl)-1',2',3',4'-tetrahydro-7,8-benz]-2a,3,4,4a-tetrahydro-pyracen (XVII) in guter Ausbeute, während wir bei Verwendung von Triäthylamin als Katalysator unbefriedigende Ausbeuten erzielten. XVII wurde durch Erhitzen mit 3-proz. wäßriger Kalilauge in Dioxan zum 8-Oxo-2a,3,4,4a,8,9,10,10a,11,12-dekahydro-F-nor-steranthren (XVIII) cyclisiert. Seine Reduktion nach Huang-Minlon ergab 2a,3,4,4a,8,9,10,10a,11,12-Dekahydro-F-nor-steranthren (XIX), aus dem durch Dehydrierung mit 30-proz. Pd/Kohle F-Nor-steranthren (XX) entstand. Der Kohlenwasserstoff bildet gelbe verfilzte Nadeln vom Schmp. 209 - 210°, deren verdünnte Lösungen intensiv blauviolett fluoreszieren.

Zum 8-Methyl-F-nor-steranthren (XXI) kamen wir durch Umsetzung von XVIII mit Methyl-magnesium-jodid und Dehydrierung des rohen Carbinols unter gleichzeitiger Dehydratisierung mit 10-proz. Pd/Kohle. XXI bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 244 - 245⁰ und fluoresziert wie XX in verdünnter Lösung blauviolett.





3-Phenyl-acenaphthen (XXXIX)
und 3-Phenyl-pyacen (XXXVI)

Zur Darstellung der Kohlenwasserstoffe XXXIX und XXXVI gingen wir vom Inden (XXII) aus, an das wir in absol. Methanol mit Na-Methylat als Katalysator Zimtsäure-methylester anlagerten. Der erhaltene β -Phenyl- β -[inden-(2)-yl-(1)]-propionsäure-methylester (XXIV) wurde durch Hydrierung mit 10-proz. Pd/Kohle in den β -Phenyl- β -[indanyl-(1)]-propionsäure-methylester (XXV) übergeführt,

aus dem durch Verseifung β -Phenyl- β -[indanyl-(1)]-propionsäure (XXVI) entstand. Zur Sicherstellung der Struktur synthetisierten wir sie auf einem eindeutigen Weg: 1-Chlorindan ¹³⁾ (XXIII) wurde mit K-Phenyl-malonsäure-diäthylester zu Phenyl-[indanyl-(1)]-malonsäure-diäthylester (XXVII) kondensiert, aus dem durch Verseifung und Decarboxylierung Phenyl-[indanyl-(1)]-essigsäure (XXVIII) entstand. Diese Säure erhielten G.M. BADGER, J.E. CAMPBELL und J.W. COOK ¹⁴⁾ aus α,β -Diphenyl-glutarsäure-anhydrid durch Ringschluß mit wasserfreiem Aluminiumchlorid und Reduktion der entstandenen Oxosäure.

XXVIII wurde mit Thionylchlorid unter Zusatz von etwas Pyridin in das Chlorid (XXIX) übergeführt und dieses für die folgende Arndt-Eistert-Reaktion umkristallisiert. XXIX gab beim Behandeln mit Diazomethan das Diazoketon XXX, das ebenfalls isoliert wurde. Die Lösung von XXX in absol. Methanol wurde mit Silberoxyd versetzt; der entstandene β -Phenyl- β -[indanyl-(1)]-propionsäure-methylester (XXV) wurde durch Destillation im Hochvakuum rein erhalten. Sein Siedepunkt stimmte mit dem des durch Michael-Addition und Hydrierung aus Inden und Zimtsäure-methylester erhaltenen Esters überein, und die aus ihm durch Verseifung erhältliche Säure XXVI hatte den gleichen Schmelzpunkt wie die Säure aus dem Ester der Michael-Addition. Der Mischschmelzpunkt beider Säuren zeigte keine Depression. Hiermit war ihre Identität erwiesen.

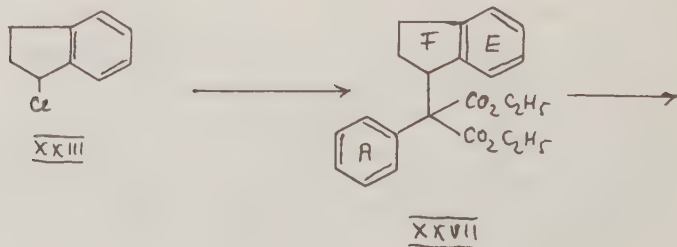
Durch Ringschluß mit wasserfreier Flußsäure erhielten wir aus XXVI 5-Oxo-3-phenyl-2a,3,4,5-tetrahydro-acenaphthen (XXXI), das mit Lithiumalanat in Äther/Benzol zum 5-Hydroxy-3-phenyl-2a,3,4,5-tetrahydro-acenaphthen (XXXVII) reduziert wurde. Dehydratisierung mit Kalium-

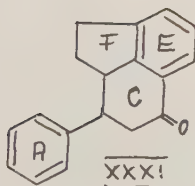
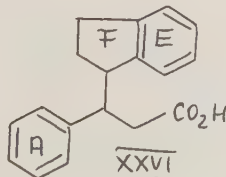
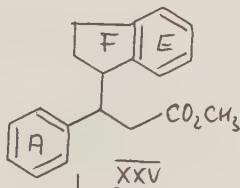
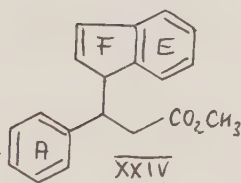
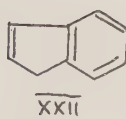
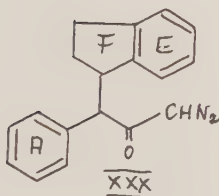
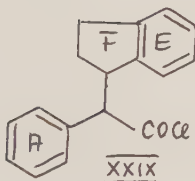
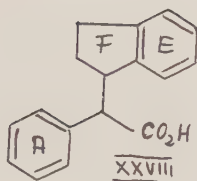
13) Org. Synth., Coll. Vol. II, 336

14) J. chem. Soc. (London) 1949, 1084

hydrogensulfat zum 3-Phenyl-2a,3-dihydro-acenaphthen (XXXVIII) und anschließende Dehydrierung mit Schwefel lieferte das schwachgelbe 3-Phenyl-acenaphthen (XXXIX) vom Schmp. 104 - 105°.

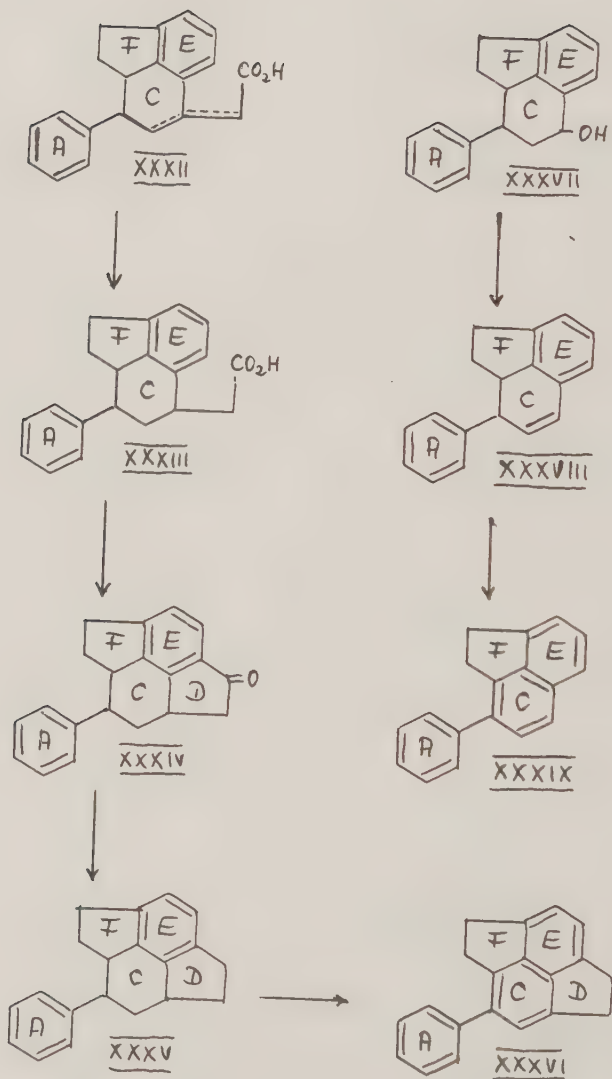
Zur Synthese des 3-Phenyl-pyracens (XXXVI) wurde XXXI einer Reformatzky-Reaktion mit Bromessigsäure-äthylester und Zink unterworfen. Der nach der Aufarbeitung erhaltene rohe Hydroxy-ester wurde zum ungesättigten Ester dehydratisiert und dieser im Hochvakuum destilliert. Durch Verseifung entstand daraus 3-Phenyl-2a,3,4,5-tetrahydro-acenaphthyliden-essigsäure-(5) bzw. 3-Phenyl-2a,3-dihydro-acenaphthen-essigsäure-(5) (XXXII). Die aus diesem Isomerengemisch durch Hydrierung mit 10-proz. Pd/Kohle entstehende 3-Phenyl-2a,3,4,5-tetrahydro-acenaphthen-essigsäure-(5) (XXXIII) ergab beim Ringschluß mit wasserfreier Flußsäure 4-Phenyl-2a,3,4,4a-tetrahydro-pyracen-on-(1) (XXXIV). Durch Huang-Minlon-Reduktion erhielten wir daraus 3-Phenyl-2a,3,4,4a-tetrahydro-pyracen (XXXV), welches mit 10-proz. Pd/Kohle zum 3-Phenyl-pyracen (XXXVI) dehydriert wurde. Der Kohlenwasserstoff bildet farblose verfilzte Nadeln vom Schmp. 171 - 172°, deren verdünnte Lösungen dunkelblau fluoreszieren.





1. $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
+ Zn
2. $-\text{H}_2\text{O}$
3. Verreinigung





UV-Absorptionsspektren

Das UV-Spektrum des 8-Oxo-2a,3,4,4a,8,9,10,10a,11,12-dekahydro-F-nor-steranthrens (XVIII) zeigt Ähnlichkeit mit dem Spektrum des 1-Oxo-1,2,3,4,9,10-hexahydro-phenanthrens ¹⁵⁾, dessen Doppelbindung ebenfalls mit einer Carbonylgruppe und einem aromatischen Ring konjugiert ist. Das Minimum ($\lambda = 256 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,95$) von XVIII ist jedoch schwächer, das Maximum ($\lambda = 320 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,38$) stärker ausgebildet als Minimum ($\lambda = 247 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,1$) und Maximum ($\lambda = 300 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,25$) des Phenanthren-Derivates. Die Absorption ist insgesamt um 10 - 20 $\text{m}\mu$ nach längeren Wellen verschoben, wie es zu erwarten ist.

Das UV-Spektrum des 2a,3,4,4a,8,9,10,10a,11,12-Dekahydro-F-nor-steranthrens (XIX) wurde mit dem des Styrols ¹⁶⁾ verglichen. Auch die Absorption von XIX ist gegenüber der des Styrols um etwa 15 $\text{m}\mu$ gegen den sichtbaren Bereich verschoben.

Das F-Nor-steranthren (XX) zeigt in seinem Spektrum weitgehende Identität mit dem Cholanthren ⁽¹⁷⁾. Ein Vergleich der einzelnen Maxima und Minima ergibt folgendes Bild:

Cholanthren		XX	
$\lambda(\text{m}\mu)$	$\log \epsilon$	$\lambda(\text{m}\mu)$	$\log \epsilon$
242,5	4,3	242	4,09
261,5	4,6	265,5	4,52

15) A.L. WILDS, L.W. BECK, W.J. CLOSE, C. DJERASSI, J.A. JOHNSON jr., T.L. JOHNSON und C.H. SHUNK, J. Amer. chem. Soc. 69, 1985 (1947)

16) R.T. ARNOLD und S. SEARLES jr., J. Amer. chem. Soc. 71, 2021 (1949)

17) L.F. FIESER und E.B. HERSHBURG, J. Amer. chem. Soc. 60, 940 (1938)

274	4,6	274	4,53
284,5	4,8	286	4,73
289	4,7	291	4,53
295	4,9	297	4,82
315	3,5	320	3,21
328	3,6	333	3,42
342	3,8	350	3,72
358	4,0	365	3,88
377	3,8	384	3,79

Das Spektrum des 8-Methyl-F-nor-steranthrens (XXI) stimmt praktisch mit den Spektren von 20-Methyl-chol-anthren ¹⁸⁾ und XX überein. Auffallend ist, daß der Unterschied von $\log \epsilon_{\max}$ und $\log \epsilon_{\min}$ bei XX 1,61, bei XXI jedoch nur 1,38 beträgt.

Vergleicht man das Spektrum des 3,4-Benz-pyracens (XV) mit dem des Anthracens ¹⁹⁾, so stellt man fest, daß durch die beiden peri-Fünfringe die Absorption nach längeren Wellen verschoben wird:

	Anthracen	XV
Maximum (m μ)	251	263
$\log \epsilon_{\max}$	5,3	5,11
Minimum (m μ)	288	303
$\log \epsilon_{\min}$	2,45	2,43

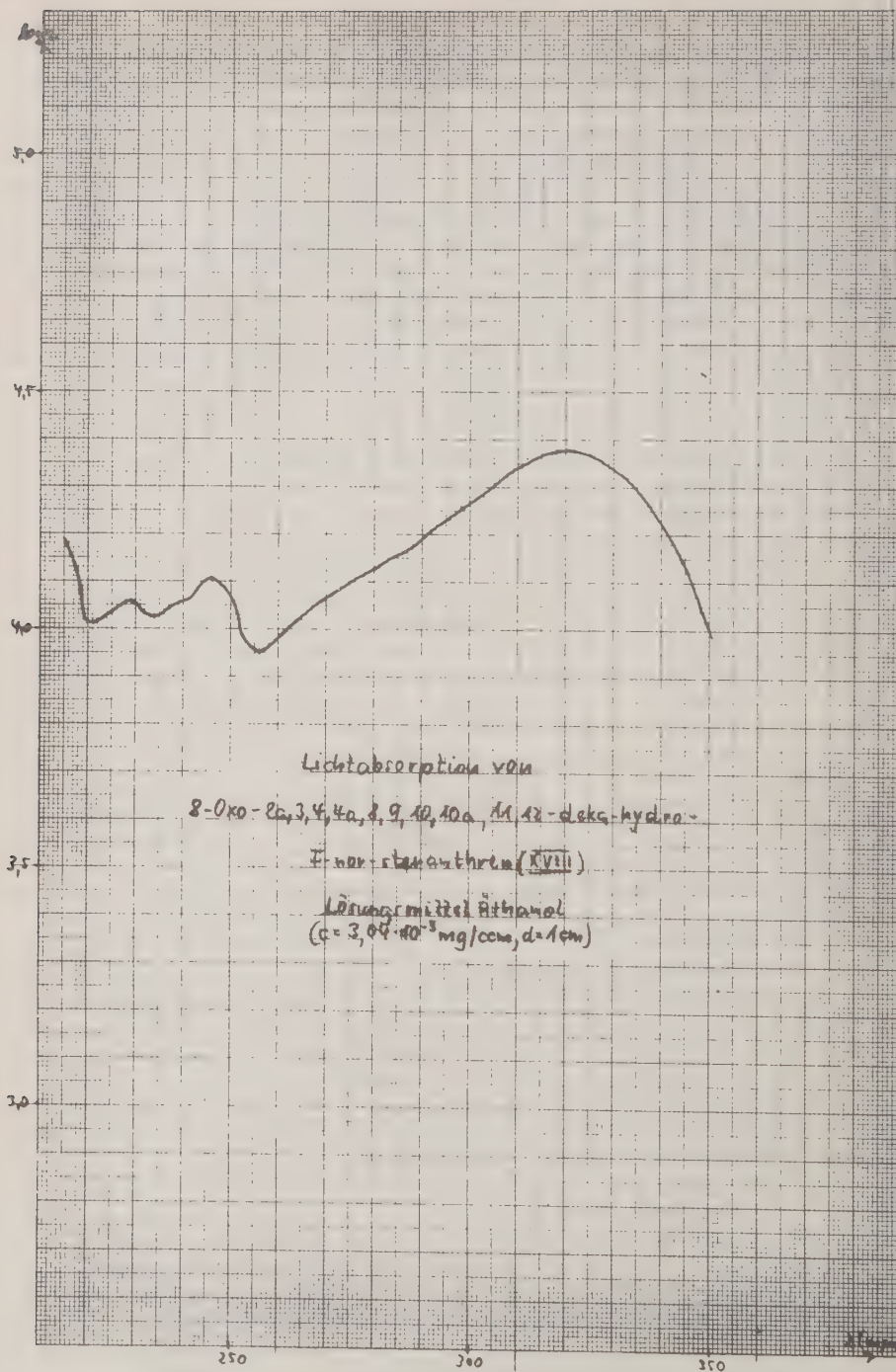
Das 3-Phenyl-pyracen (XXXVI) hat in seinem Spektrum das Maximum bei 255 m μ . Es ist damit gegenüber dem Maximum des β -Phenyl-naphthalins ¹⁷⁾ um 3 - 4 m μ nach längeren Wellen verschoben. Beim Minimum, das bei 280 m μ

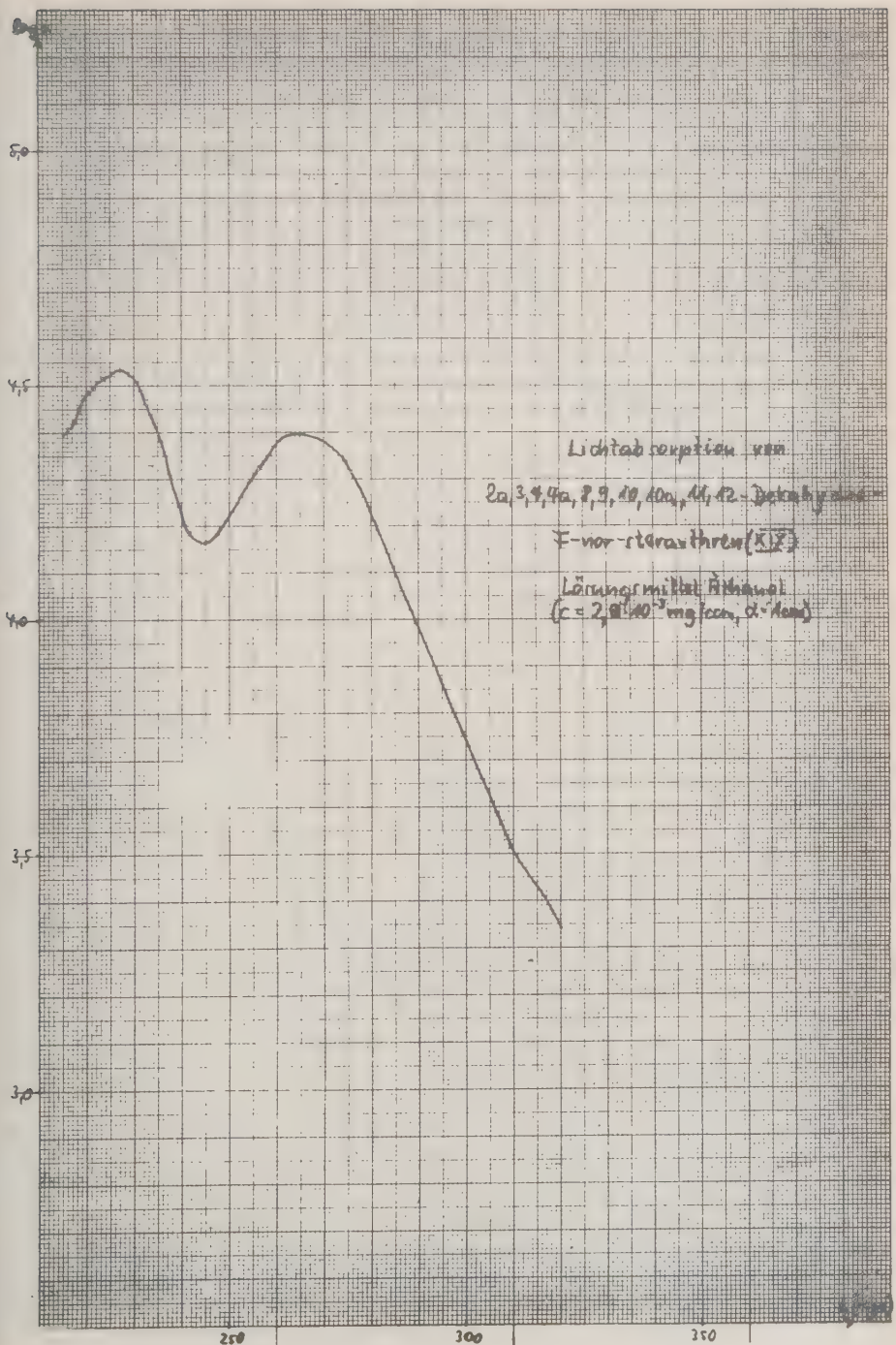
18) L.F. FIESER und E.B. HERSHBERG, J. Amer. chem. Soc. 60, 2542 (1938)

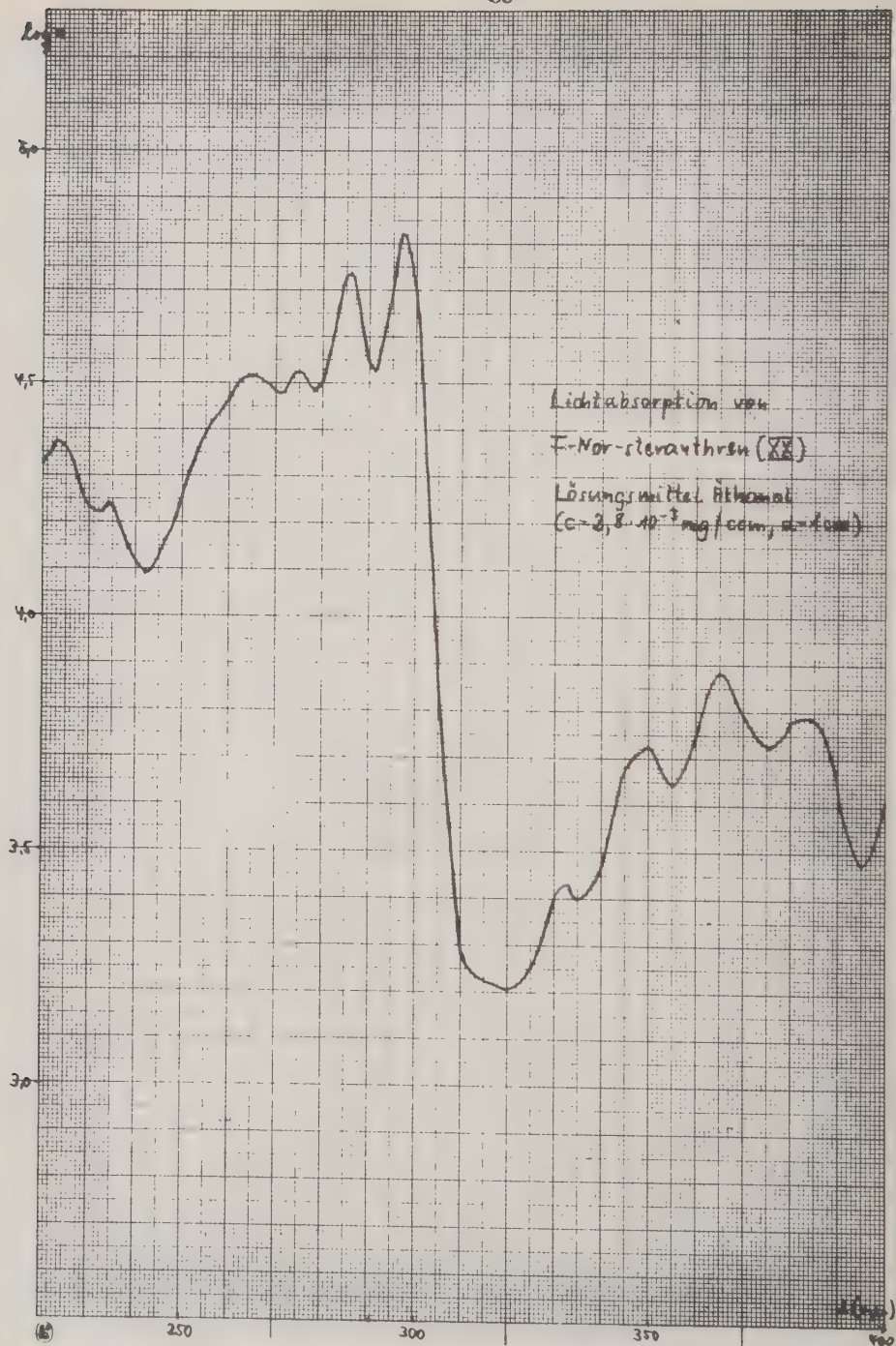
19) R.C. JONES und M.B. NEUWORTH, J. Amer. chem. Soc. 66, 1497 (1944)

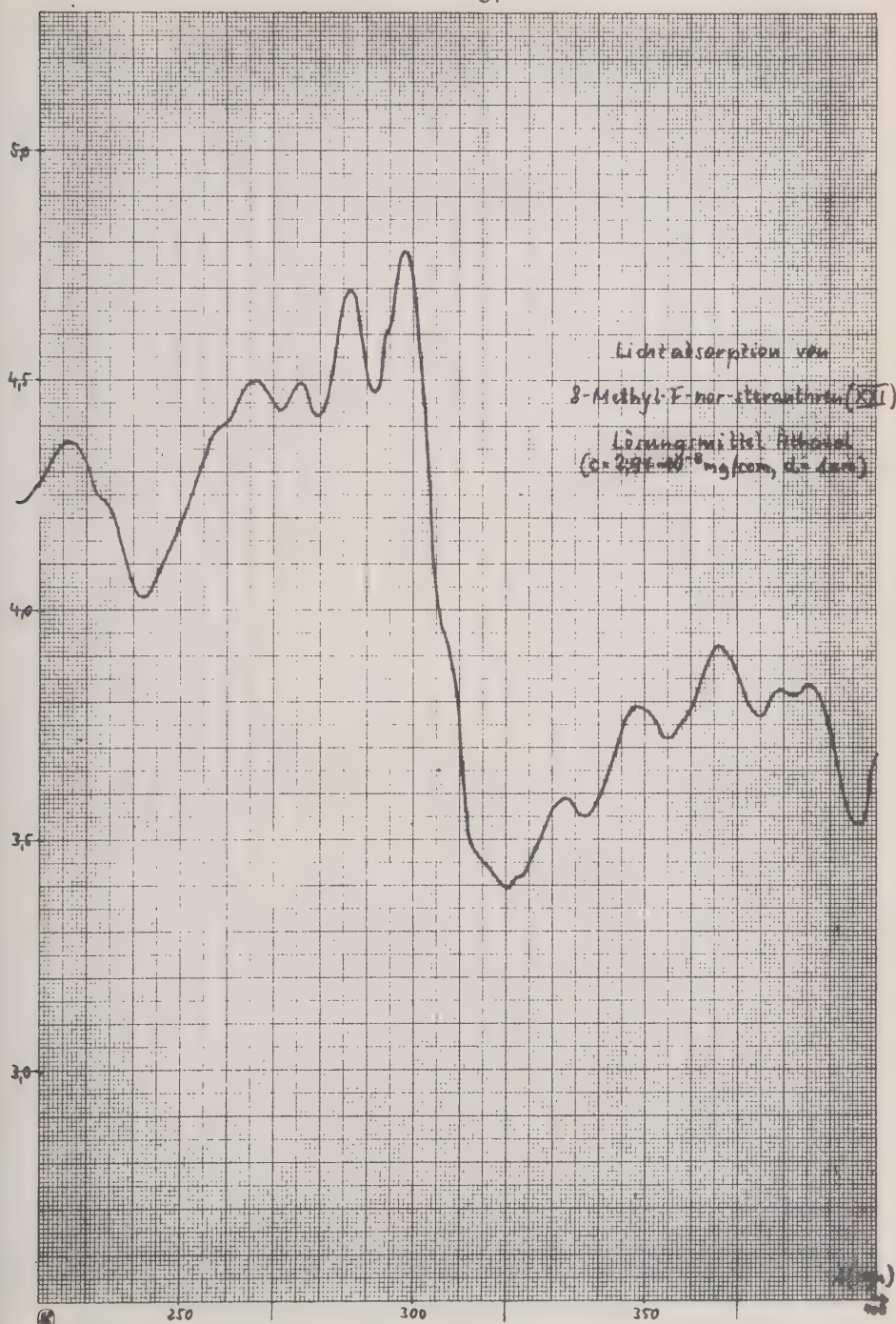
liegt, beträgt der Unterschied etwa 10 m μ .

Ein Vergleich der UV-Absorption des 3-Phenyl-ace-naphthens (XXXIX) mit der von XXXVI und β -Phenyl-naphthalin ¹⁷⁾ ergibt weitgehende Identität. Maximum (λ = 253 m μ , log ϵ = 4,16) und Minimum (λ = 275 m μ , log ϵ = 3,82) von XXXIX liegen zwischen den Maxima und Minima von XXXVI und β -Phenyl-naphthalin. Ein peri-Fünfring verschiebt das Maximum um etwa 2 m μ , das Minimum um etwa 5 m μ nach längeren Wellen.









log_e A

5,0

4,5

4,0

3,5

3,0

2,5

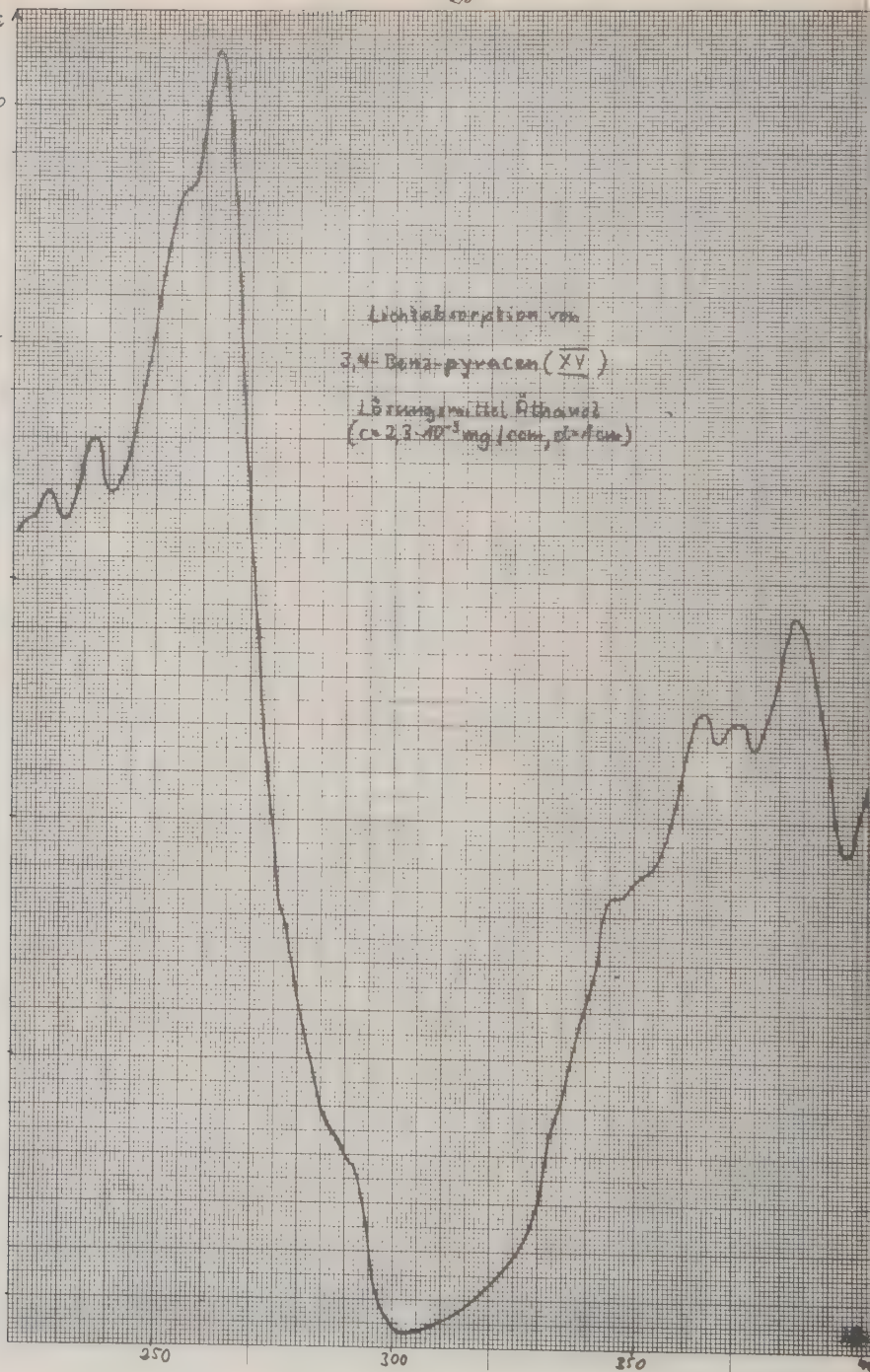
250

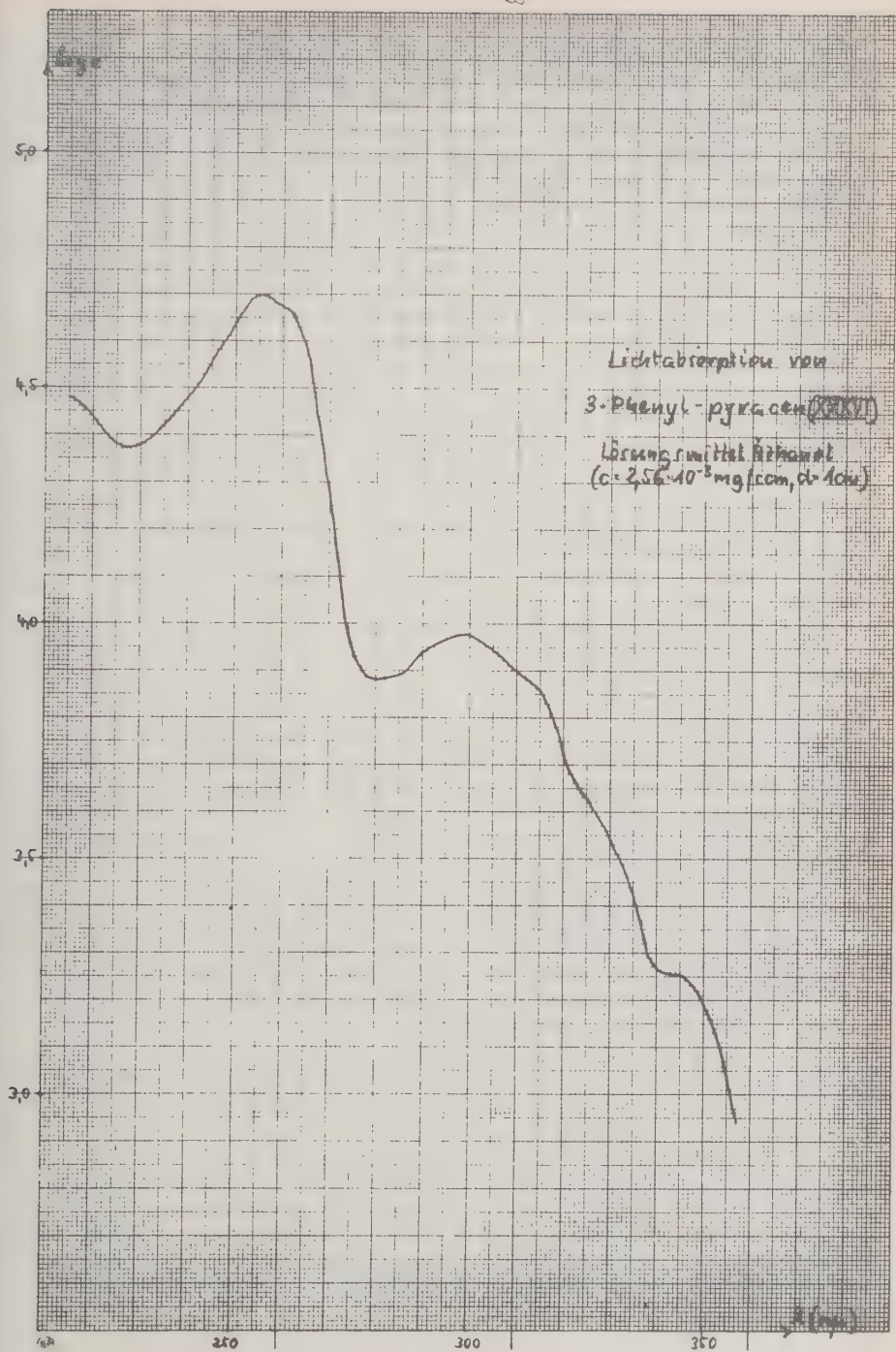
300

350

Lichtabsorption von

3,4-Benz-pyrazon (XV)

Lösungsmittel: Äthanol
(ca. $2,3 \cdot 10^{-3}$ mg./ccm. d.-Lösung)



Loge

5,0

4,5

4,0

3,5

3,0

Lichtabsorption von
3-Phenyl-acenaphthen (2012)
Lösungsmittel: Athanol
($\epsilon = 2,3 \cdot 10^{-2}$ mg/cm, $d = 1$ cm)

250

300

350

B. EXPERIMENTELLER TEIL +)

α -Äthoxalyl- β -[indanyl-(1)]-propionsäure-methylester (II) (Rohprodukt)

In einem 1-l-Rundkolben, der mit Anschützaufsatz, Rückflußkühler und Tropftrichter versehen ist, befinden sich 19,5 g granuliertes Natrium unter 480 ccm absol. Äther. Dazu läßt man 40,3 g absol. Äthanol, die in 160 ccm absol. Äther gelöst sind, tropfen. Das gebildete Na-Äthylat bleibt über Nacht stehen. Dazu gibt man in kleinen Portionen die Lösung von 180 g trockenem Oxalsäure-diäthylester in 160 ccm absol. Äther. Die Suspension wird unter schwacher Erwärmung hellgelb und bleibt 30 Min. stehen. Dann läßt man eine Lösung von 160 g β -[Indanyl-(1)]-propionsäure-methylester (I) in 160 ccm absol. Äther unter Umschütteln langsam zutropfen. Das Reaktionsgemisch färbt sich rot und wird dann 24 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird unter Außenkühlung mit Eis durch langsames Zufügen einer erkalteten Lösung aus 48 ccm konz. Schwefelsäure und 640 ccm Wasser neutralisiert, wobei kräftig geschüttelt wird. Die organische Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt, mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der Äther wird unter schwachem Erwärmen im

+) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Wasserbad i. Vak. abgezogen, indem man die Lösung langsam zutropfen läßt. Das zurückbleibende dunkelrote Öl (280 g) besteht aus einem Gemisch von Oxalsäure-diäthylester und II, das sich nicht trennen läßt, da sich II bei der Destillation unter Kohlenoxyd-Abspaltung zersetzt. Deshalb wird das Rohprodukt weiterverarbeitet.

2a,3-Dihydro-acenaphthen-dicarbonensäure-(4,5)-
anhydrid (III)

Das bei der Claisen-Kondensation erhaltene rote Öl läßt man unter Rühren langsam in 1500 ccm konz. Schwefelsäure tropfen, wobei die Temperatur durch Kühlung im Eisbad bei 15 - 20° gehalten wird. Man läßt bei Raumtemperatur 2 1/2 Stdn. stehen und tropft dann unter starkem Rühren auf 3 kg Eis. Man wartet anfangs, bis das sich zunächst ölig ausscheidende Anhydrid fest geworden ist, bevor man die weitere Ausfällung vornimmt. Das hellgelbe Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen im Exsikkator bei 0,2 mm und 160° Ölbadtemperatur sublimiert. Zur weiteren Reinigung kristallisiert man aus Ligroin um; blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 170 - 171°. Ausbeute 38 g (21,4 % d. Th.).

4,882 mg Subst.	13,345 mg CO ₂	1,950 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₁₀ O ₃ (226,3)	Ber. C 74,33	H 4,46
	Gef. C 74,63	H 4,47

Acenaphthen-dicarbonssäure-(4,5)-anhydrid (IV)

22,6 g III werden mit 3,2 g Schwefel innig verrieben und in einem 100-ccm-Rundkolben mit aufgesetztem Steigrohr im Paraffinbad auf 200° erhitzt. Die H₂S-Entwicklung setzt nach dem Schmelzen des Gemisches ein. Die Temperatur wird etwa 30 Min. bei 200° gehalten, dann wird noch 15 Min. auf 235° erhitzt und erkalten gelassen. Das Rohprodukt wird pulverisiert und bei 0,2 mm und 200° Ölbadtemperatur sublimiert. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol liegt der Schmp. der eigelben Kristalle bei 216 - 217°; Ausbeute 17,1 g (76,3 % d. Th.).

4,800 mg Subst.	13,250 mg CO ₂	1,540 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₈ O ₃ (224,2)	Ber. C 74,99	H 3,60
	Gef. C 75,34	H 3,59

4,5-Bis-hydroxymethyl-acenaphthen (V)

In einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler mit CaCl₂-Rohr und Tropftrichter versehen ist, werden 4 g gepulvertes LiAlH₄ in 55 ccm absol. Tetrahydrofuran suspendiert. Dann werden 14 g IV in 200 ccm absol. Tetrahydrofuran bis zur Lösung erwärmt und unter leichtem Sieden und kräftigem Rühren zu der Suspension getropft. Das Ganze wird 1 1/2 Stdn. unter Rühren gekocht und dann im Eisbad gekühlt. Dann wird mit wenig Wasser und anschließend mit verd. Schwefelsäure zersetzt. Die sich bildenden zwei Phasen werden im Scheidetrichter abgetrennt; in der wäßrigen Phase ist ein Teil des Tetrahydrofurans gelöst. Sie wird mit NaCl gesättigt und mit Tetrahydrofuran ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen und über

Na_2SO_4 getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird nach dem Erkalten durch Zugabe von wenig Benzol oder Toluol und Reiben mit dem Glasstab kristallin. Die Substanz kann aus einem dieser Lösungsmittel umkristallisiert werden; schwachgelbe Kristalle vom Schmp. $130 - 131^\circ$; Ausbeute 8 g (59,8 % d. Th.).

5,352 mg Subst.	15,320 mg CO_2	3,130 mg H_2O
$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (214,3)	Ber. C 78,48	H 6,59
	Gef. C 78,15	H 6,55

4,5-Bis-brommethyl-acenaphthen (VII)

In einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler versehen ist, werden bei Raumtemperatur 12 g V in einer Mischung aus 48 ccm Benzol und 48 ccm Toluol suspendiert. Dann läßt man unter Rühren eine Lösung von 18 g PBr_3 in 50 ccm Benzol zutropfen. Es entsteht bald eine klare braune Lösung; man rührt noch jeweils 1 1/2 Stdn. bei Raumtemperatur und bei 50° . Dann wird abgekühlt und in 400 ccm Eiswasser gegossen. Nach dem Abtrennen der beiden Phasen wird die wäßrige Schicht zweimal mit Benzol ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereint und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über CaCl_2 und dem Abdestillieren der Lösungsmittel verbleibt ein dunkel gefärbtes festes Produkt. Es wird in eine Hülse gegeben und in einem Heißeextraktor mit Petroläther (Sdp. $40 - 70^\circ$) extrahiert. Nach einiger Zeit kristallisiert bereits in der Hitze die noch gelb gefärbte Dibrom-Verbindung aus; man extrahiert insgesamt 60 Stdn. Dann wird der Petroläther abdestilliert und der Rückstand aus Ligroin

umkristallisiert. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Ligroin ist VII schwach gelb gefärbt und schmilzt bei 155 - 156°; Ausbeute 16,4 g (86 % d. Th.).

4,998 mg Subst.	9,115 mg CO ₂	1,670 mg H ₂ O
19,510 mg Subst.	5,76 ccm n/50 AgNO ₃ -Lösung	
C ₁₄ H ₁₂ Br ₂ (340,1)	Ber. C 49,45 H 3,56 Br 47,00	
	Gef. C 49,77 H 3,74 Br 47,18	

4,5-Bis-cyanmethyl-acenaphthen (VIII)

Die Lösung von 5 g KCN in einem Gemisch aus 12,5 ccm Wasser und 42,5 ccm Äthanol wird in einen 250-ccm-Dreihalskolben gegeben, der mit Rührer und Rückflußkühler versehen ist, und unter Rühren bis zum Sieden erhitzt. Dazu gibt man portionsweise 10 g VII, wobei die Lösung gerührt und im Sieden gehalten wird. Wenn alles eingetragen ist, wird noch eine Stde. unter Rückfluß gerührt; anschließend wird das Äthanol unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand mit 80 ccm Benzol versetzt. Die benzolische Lösung wird nun so lange im Wasserabscheider gekocht, bis das Benzol klar übergeht. Der Wasserabscheider wird durch einen Liebigkühler ersetzt und etwa die Hälfte des Benzols abdestilliert. Nach dem Abkühlen kristallisiert VIII aus und wird abgesaugt. Die Mutterlauge wird eingeengt und so eine zweite Fraktion gewonnen. Das Dinitril wird aus Benzol umkristallisiert und bildet hellgelbe Kristalle vom Schmp. 169 - 170°; Ausbeute 2,4 g (35,2 % d. Th.).

4,451 mg Subst.	13,470 mg CO ₂	2,070 mg H ₂ O
4,240 mg Subst.	0,448 ccm N ₂ (24°, 751 mm)	
C ₁₆ H ₁₂ N ₂ (232,3)	Ber. C 82,73 H 5,21 N 12,06	
	Gef. C 82,60 H 5,21 N 12,00	

Acenaphthen-diessigsäure-(4,5) (IX)

In einem 50-ccm-Spitzkolben werden 3 g VIII mit 30 ccm 40Vol.-proz. Schwefelsäure und 3 ccm Eisessig bei 170° Ölbadtemperatur 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach einiger Zeit scheidet sich IX in Nadeln aus. Nach dem Abkühlen wird mit 15 ccm Wasser versetzt. Die dunkel gefärbte Säure wird abgesaugt und zweimal mit Wasser gewaschen. Dann wird sie zusammen mit dem Filter in eine Lösung von 5 g Na_2CO_3 in 50 ccm Wasser gebracht und 1/2 Stde. unter Rückfluß ausgekocht. Der nach dem Filtrieren verbleibende Rückstand wird nochmals mit Na_2CO_3 -Lösung erhitzt. Die beiden filtrierten Lösungen werden vereint und unter Rühren langsam zu 100 ccm Salzsäure (1:1) getropft. IX fällt in Flocken aus, die noch grau gefärbt sind, und wird nach dem Absaugen einmal mit Wasser gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus 30-proz. Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle bildet sie schwachgelb gefärbte Kristalle vom Schmp. 232 - 233°; Ausb. 2,4 g (68,7 % d. Th.).

4,846 mg Subst.	12,565 mg CO_2	2,360 mg H_2O
$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (270,3)	Ber. C 71,10	H 5,22
	Gef. C 70,78	H 5,45

2a,3,4,4a-Tetrahydro-pyracen-on-(1)

85 g 2a,3,4,5-Tetrahydro-acenaphthen-essigsäure-(5) werden in einer 1-l-Polyäthylenflasche mit 800 ccm wasserfreier Flußsäure übergossen und durch Umschütteln in Lösung gebracht. Die rote Lösung wird 2 Tage stehen gelassen, dann wird die Flußsäure zum größten Teil mit Preßluft abgeblasen und der Rückstand durch langsames Ein-

gießen in 500 ccm 25-proz. K_2CO_3 -Lösung unter Umrühren neutralisiert; es soll immer eine alkalische Reaktion vorhanden sein. Nun wird das Keton in Benzol aufgenommen und die wäßrige Phase zweimal mit Benzol ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Benzol wird abgezogen und der Rückstand im Säbelkolben i. Hochvak. destilliert; Sdp._{0,01} 120 - 122°. Das Destillat erstarrt in der Vorlage. Aus Äthanol oder Ligroin farblose Kristalle vom Schmp. 103 - 104° in Übereinstimmung mit A.G. ANDERSON und R.H. WADE¹¹⁾; Ausb. 73 g (93,8 % d. Th.).

5,080 mg Subst.	15,770 mg CO_2	3,210 mg H_2O
$C_{14}H_{14}O$ (198,3)	Ber. C 84,81	H 7,12
	Gef. C 84,71	H 7,07

β -[2a,3,4,4a-Tetrahydro-pyracenoyl-(7)]-propion-
säure (XI)

21 g X und 24 g Bernsteinsäureanhydrid werden unter schwachem Erwärmen in 200 ccm trockenem Nitrobenzol gelöst und die Lösung auf 0° abgekühlt, wobei sich beide Komponenten teilweise wieder ausscheiden. Dazu wird eine ebenfalls auf 0° abgekühlte Lösung von 70,5 g gepulvertem, wasserfreiem $AlCl_3$ in 250 ccm trockenem Nitrobenzol gegeben, wobei das Gemisch eine rote Farbe annimmt. Das Reaktionsgefäß wird mit einem $CaCl_2$ -Rohr verschlossen und bei Raumtemperatur 48 Stdn. stehen gelassen. Hierauf wird der Kolbeninhalt unter Umrühren auf ein Gemisch aus Eis und konz. Salzsäure gegossen. Das Nitrobenzol wird mit Wasserdampf abgetrieben und die Lösung erkalten

gelassen. Der zunächst noch zähflüssige Rückstand kristallisiert dabei und wird pulverisiert. Dann wird abgesaugt, mit Wasser säurefrei gewaschen und eine Stde. bei 80° getrocknet. Zum Umkristallisieren und zum Entfernen des restlichen Wassers wird mit etwa 100 ccm Benzol am Wasserabscheider gekocht. Wenn alles Wasser abdestilliert ist, wird die dunkelrotbraune Lösung in Eiswasser gekühlt. Die Säure XI scheidet sich in einer Reinheit ab, die für die Weiterverarbeitung genügt. Eine zweite unreinere Fraktion scheidet sich beim Einengen der dunkel gefärbten Mutterlauge aus. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus 30-proz. Essigsäure erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 139 - 140°; Ausb. 26,8 g (82,5 % d. Th.).

4,704 mg Subst.	13,060 mg CO ₂	2,880 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₂₀ O ₃ (284,3)	Ber. C 76,03	H 7,09
	Gef. C 75,78	H 6,85

γ -[2a,3,4,4a-Tetrahydro-pyracenyl-(7)]-butter-
säure (XII)

27 g XI werden mit 60 ccm Äthanol, 25 g Ätzkali, 48,5 ccm 85-proz. Hydrazinhydrat und 160 ccm Diäthylenglykol eine Stde. im Ölbad (140 - 150°) unter Rückfluß gekocht. Dann wird der Rückflußkühler abgenommen, die Temperatur langsam erhöht und Äthanol, Wasser und überschüssiges Hydrazinhydrat abdestilliert, bis im Gemisch die Temperatur von 185° erreicht ist. Nun wird ein Steigrohr aufgesetzt und die Lösung 3 Stdn. bei 210 - 220° gehalten. Nach dem Erkalten wird in 300 ccm Wasser gegossen und die braun gefärbte alkalische Lösung zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Vertreiben des gelösten

Äthers auf dem Wasserbad läßt man unter Rühren in 300 ccm verd. Salzsäure eintropfen. XII fällt aus, wird abgesaugt, säurefrei gewaschen und bei 80° getrocknet; es ist für die Weiterverarbeitung genügend rein. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus 30-proz. Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle bildet XII farblose Nadeln vom Schmp. 107 - 108°; Ausb. 24 g (93 % d. Th.).

4,149 mg Subst.	12,075 mg CO ₂	3,070 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₂₂ O ₂ (270,3)	Ber. C 79,96	H 8,20
	Gef. C 79,38	H 8,28

[1'-Oxo-1',2',3',4'-tetrahydro-7,8-benz]-
2a,3,4,4a-tetrahydro-pyracen (XIII)

24 g rohe Säure XII werden in einer 500-ccm-Polyäthylenflasche mit 200 ccm wasserfreier Flußsäure übergossen und durch umschütteln in Lösung gebracht; dann läßt man die rote Lösung 48 Stdn. stehen. Hierauf wird der größte Teil der Flußsäure abgeblasen, der Rückstand durch Eingießen in 300 ccm K₂CO₃-Lösung neutralisiert und das fest anfallende Keton XIII in Benzol aufgenommen. Die alkalisch-wäßrige Phase wird zweimal mit Benzol ausgeschüttelt, die organischen Phasen vereint, neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Benzols verbleibende Rückstand wird im Säbelkolben i. Hochvak. destilliert; Sdp._{0,03} 158 - 163°. Das Destillat erstarrt in der Vorlage. XIII bildet nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 40 - 70°) farblose Blättchen vom Schmp. 103 - 104°; Ausb. 18,6 g (83 % d. Th.).

4,818 mg Subst.	15,125 mg CO ₂	3,410 mg H ₂ O
-----------------	---------------------------	---------------------------

$C_{18}H_{20}O$ (252,3)	Ber. C 85,67	H 7,99
	Gef. C 85,67	H 7,92

XIII bildet ein rotes 2,4-Dinitro-phenylhydrazon, das nach dem Umkristallisieren aus Äthanol/Pyridin (2:3) bei 273 - 274° (Zers.) schmilzt.

4,278 mg Subst.	10,345 mg CO ₂	2,200 mg H ₂ O
2,836 mg Subst.	0,336 ccm N ₂ (27°, 724 mm)	
$C_{24}H_{24}N_4O_4$ (432,5)	Ber. C 66,65	H 5,59 N 12,96
	Gef. C 66,00	H 5,75 N 12,85

[1',2',3',4'-Tetrahydro-7,8-benz]-2a,3,4,4a-
tetrahydro-pyracen (XIV)

1,25 g XIII, 2 g Ätzkali, 5 ccm 85-proz. Hydrazinhydrat und 40 ccm Diäthylenglykol werden im Ölbad (160 - 170°) eine Stde. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird der Rückflußkühler entfernt und Wasser und überschüssiges Hydrazinhydrat abdestilliert, bis im Gemisch eine Temperatur von etwa 190° erreicht ist. Nun wird ein Steigrohr aufgesetzt und die Lösung 3 Stdn. bei 230 - 240° gehalten. Dann wird sie abkühlen gelassen und in 80 ccm Wasser gegossen. Die gelbbraune alkalische Lösung wird mit verd. Salzsäure angesäuert und dreimal mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Benzols verbleibende, nicht kristallisierende Rückstand wird bei 0,01 mm und 180° Ölbadtemperatur viermal sublimiert. Man erhält farblose, wachsartige Kristalle vom Schmp. 44 - 45°; Ausb. 0,9 g (76,5 % d. Th.).

4,607 mg Subst.	15,325 mg CO ₂	3,770 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₂₂ (238,4)	Ber. C 90,70	H 9,30
	Gef. C 90,79	H 9,16

3,4-Benz-pyracen (XV)

0,6 g XIV werden mit 50 mg 10-proz. Pd/Kohle vermischt und in einem schwer schmelzbaren Reagensglas im Salzbad unter Stickstoff 2 Stdn. auf 310 - 320° erhitzt. Nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, wird der Inhalt des Reagensglases pulverisiert und i. Hochvak. bei 200° und 0,01 mm sublimiert. Die Substanz wird aus Äthanol umkristallisiert und bildet gelbe verfilzte Nadeln vom Schmp. 167 - 168°; Ausb. 0,48 g (82,8% d. Th.).

4,807 mg Subst.	16,490 mg CO ₂	2,830 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₄ (230,3)	Ber. C 93,87	H 6,13
	Gef. C 93,63	H 6,59

[1'-Oxo-2'-hydroxymethylen-1',2',3',4'-tetrahydro-7,8-benz]-2a,3,4,4a-tetrahydro-pyracen (XVI)

In einem 1-l-Dreihalskolben werden 17 g Natrium in etwa 150 ccm absol. Methanol gelöst und das Methanol i. Vak. abgezogen, zuletzt auf dem siedenden Wasserbad, bis das Na-Methylat vollkommen trocken ist. Es wird fein pulverisiert und in 150 ccm absol. Benzol suspendiert. Der Dreihalskolben wird mit Rührer, Tropftrichter und CaCl₂-Rohr versehen und zu der Na-Methylat-Suspension unter Rühren eine Lösung von 53 g trockenem Ameisensäure-äthylester in 200 ccm absol. Benzol getropft. Die Luft im

Kolben wird nun durch Stickstoff verdrängt und das Gemisch unter Rühren auf $0 - 5^{\circ}$ abgekühlt. Nach etwa 15 Min. wird eine Lösung von 18 g XIII in 200 ccm absol. Benzol innerhalb einer Stde. zugetropft, wobei sich das Gemisch grün färbt. Dann wird 5 Stdn. unter Eiskühlung gerührt. Dabei wird der Inhalt des Kolbens gelbbraun und erstarrt durch das sich ausscheidende Na-Salz von XVI gelatinös. Das Gemisch wird nun unter Stickstoff über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen, dann in etwa 1 1/2 Liter Wasser gegossen und geschüttelt, bis das gelatinöse Na-Salz sich gelöst hat und die Phasen sich trennen. Die wäßrige Phase wird abgelassen und zweimal mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Die Lauge, die noch etwas Na-Salz enthält, wird mit der wäßrigen Lösung vereinigt und diese Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert. XVI fällt ölig aus und ist in der wäßrigen Phase emulgiert. Es wird in Benzol aufgenommen und die wäßrige Phase noch einmal mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das nach dem Abziehen des Benzols zurückbleibende, nicht erstarrende Öl wird mit wenig Äther verdünnt und in Aceton-Trockeneis-Gemisch gekühlt; nach einiger Zeit erstarrt es beim Reiben mit einem Glasstab kristallin. Für die Weiterverarbeitung ist die Verbindung genügend rein. Zur weiteren Reinigung wird sie sublimiert und die sich am Kühlzapfen abscheidende zähe Flüssigkeit durch Anreiben mit Äther/Methanol (1:2) und Kühlen zur Kristallisation gebracht. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation erhält man goldgelbe Kristalle vom Schmp. $68 - 69^{\circ}$; Ausb. 18 g (90 % d. Th.). XVI gibt eine dunkelgrüne FeCl_3 -Reaktion.

5,033 mg Subst.	15,050 mg CO ₂	3,210 mg H ₂ O
C ₁₉ H ₂₀ O ₂ (280,3)	Ber. C 81,39	H 7,19
	Gef. C 81,64	H 7,14

[1'-Oxo-2'-formyl-2'-(3-oxo-butyl)-1',2',3',
4',-tetrahydro-7,8-benz]-2a,3,4,4a-tetra-
hydro-pyracen (XVII) (Rohprodukt)

10 g XVI werden in 200 ccm absol. Benzol gelöst und in einem 500-ccm-Dreihalskolben gegeben, der mit Rührer, Tropftrichter und CaCl₂-Rohr versehen ist. Dann wird unter Rühren mit einer Lösung von 72 mg Natrium in 125 ccm absol. Methanol versetzt, die Luft im Kolben durch Stickstoff verdrängt und das Gemisch auf etwa 5° abgekühlt. Nun läßt man ein Gemisch von 13,5 g frisch destilliertem und mit etwas Hydrochinon stabilisiertem Methyl-vinylketon und 55 ccm absol. Benzol innerhalb einer Stde. unter Rühren zutropfen. Dann wird noch 5 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt; in dieser Zeit wird der Inhalt des Kolbens langsam gelbbraun. Nach 24-stündigem Stehenlassen unter Stickstoff wird mit 300 ccm Wasser versetzt und die organische Schicht nach dem Umschütteln abgetrennt. Die wäßrige Phase wird zweimal mit Benzol ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen einmal mit verd. Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen. Der nach dem Trocknen über Na₂SO₄ und dem Abdestillieren des Benzols bleibende rotbraune Rückstand erstarrt beim Kühlen in Aceton/CO₂ zu schwachgelben Kristallen; Rohausb. 10,7 g (85,6 % d. Th.). Die Verbindung wird ohne Reinigung weiterverarbeitet.

8-Oxo-2a,3,4,4a,8,9,10,10a,11,12-de-
kahydro-F-nor-steranthren (XVIII)

Eine Lösung von 8,6 g XVII in 210 ccm Dioxan wird mit einer Lösung von 10,2 g Ätzkali in 330 ccm Wasser versetzt, 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten in 500 ccm Wasser gegossen. Diese Lösung wird dreimal mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein rotes Öl zurück, das noch in der Hitze zu gelben Kristallen erstarrt. Das Keton wird in 50 ccm Benzol gelöst und durch eine Säule aus basischem Aluminiumoxyd (Woelm, Aktivitätsstufe I) geschickt. Dann wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert; hellgelbe Kristalle vom Schmp. $150 - 151^\circ$; Ausb. 6 g (80,5 % d. Th.).

4,400 mg Subst.	13,910 mg CO_2	3,170 mg H_2O
$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}$ (304,4)	Ber. C 86,80	H 7,95
	Gef. C 86,30	H 8,06

2a,3,4,4a,8,9,10,10a,11,12-Dekahydro-
F-nor-steranthren (XIX)

4,5 g XVIII, 6,15 g Ätzkali, 15 ccm 85-proz. Hydrazinhydrat und 300 ccm Diäthylenglykol werden 1 1/2 Stdn. im Ölbad ($160 - 170^\circ$) unter Rückfluß gekocht. Dann wird der Rückflußkühler entfernt und gebildetes Wasser und überschüssiges Hydrazinhydrat abdestilliert, bis in der Lösung eine Temperatur von etwa 190° erreicht ist. Nun wird ein Steigrohr aufgesetzt und die Mischung 3 Stdn. bei $230 - 235^\circ$ gehalten. Nach dem Erkalten wird

in 400 ccm Wasser gegossen, die dunkel gefärbte alkalische Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert und dann dreimal mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende, nicht erstarrende Rückstand wird im Säbelkolben i. Hochvak. destilliert; Sdp._{0,05} 174 - 178°. Das zähflüssige Destillat erstarrt beim Versetzen mit Äther und Anreiben mit dem Glasstab zu farblosen Kristallen. Aus Äthanol farblose, glitzernde Nadeln vom Schmp. 100 - 101°; Ausb. 3,5 g (81,5 % d. Th.).

5,269 mg Subst.	17,550 mg CO_2	4,130 mg H_2O
$\text{C}_{22}\text{H}_{26}$ (290,4)	Ber. C 90,98	H 9,02
	Gef. C 90,92	H 8,78

F-Nor-steranthren (XX)

2 g XIX werden mit 500 mg 30-proz. Pd/Kohle gut gemischt und in einem 10-ccm-Kolben mit Steigrohr unter Stickstoff 3 Stdn. im Salzbad auf 310 - 320° erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Wasserstoffentwicklung beendet und man läßt abkühlen. Das Produkt wird dann bei 0,01 mm und 230° Ölbadtemperatur sublimiert. Am Kühlzapfen bildet sich ein gelber fester Beschlag, der sich gut aus Ligroin/Benzol (3:2) umkristallisieren läßt; hellgelbe, glitzernde Blättchen vom Schmp. 209 - 210°. Ausb. 1,1 g (57 % d. Th.).

4,556 mg Subst.	15,725 mg CO_2	2,250 mg H_2O
$\text{C}_{22}\text{H}_{16}$ (280,4)	Ber. C 94,25	H 5,75
	Gef. C 94,19	H 5,77

8-Methyl-F-nor-steranthren (XXI)

In einen 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit aufgesetztem CaCl_2 -Rohr versehen ist, gibt man 0,5 g Magnesiumspäne und 50 ccm absol. Äther, verdrängt die Luft durch Stickstoff und läßt dann unter Rühren langsam die Lösung von 2,9 g Methyljodid in 30 ccm absol. Äther zutropfen. Anschließend wird 20 Min. unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nun wird die CH_3MgJ -Lösung mit Eis gekühlt und unter Rühren die Lösung von 5 g XVIII in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran zugetropft. Dann erhitzt man 1 1/2 Stdn. unter Rühren und Rückfluß und läßt erkalten. Unter Eiskühlung wird mit Wasser und dann mit verd. Salzsäure zersetzt. Die organische Schicht wird im Scheidetrichter abgetrennt, die wäßrige Schicht mit NaCl gesättigt und dreimal mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel zurückbleibende dunkelrote, nicht erstarrende Öl wird mit 2 g 10-proz. Pd/Kohle vermengt und in einem 25-ccm-Kolben mit Steigrohr unter Stickstoff langsam erhitzt. Bei etwa 140° (Ölbad) beginnt die Wasserabspaltung; nun steigert man die Temperatur allmählich auf $310 - 320^\circ$ (Salzbad). Die Wasserstoffentwicklung ist nach 3 Stdn. beendet. Nach dem Abkühlen wird das schwarze Produkt pulverisiert und bei 0,01 mm und 240° Ölbadtemperatur sublimiert. Zunächst entsteht am Kühlzapfen eine gelbbraune, zähflüssige Haut, die entfernt wird. Die danach sublimierende, kristalline, gelbe Substanz bildet nach dem Umkristallisieren aus Benzol hellgelbe verfilzte Nadeln vom Schmp. $244 - 245^\circ$; Ausb. 90 mg (1,86 % d. Th.).

4,680 mg Subst.

16,070 mg CO_2

2,560 mg H_2O

C₂₃H₁₈ (294,4)

Ber. C 93,84

H 6,16

Gef. C 93,72

H 6,12

β -Phenyl- β -[inden-(2)-yl-(1)]-propionsäure-
methylester (XXIV)

In einem 2-l-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit CaCl₂-Rohr versehen ist, werden 15,2 g Natrium in 650 ccm absol. Methanol gelöst. Dann wird die Luft durch Stickstoff verdrängt und unter Rühren langsam eine Mischung aus 306 g frisch destilliertem Inden (XXII) und 106 g Zimtsäure-methylester zulaufen gelassen. Die Lösung färbt sich zuerst grün und nimmt dann eine rote Farbe an. Nun wird unter Stickstoff und leichtem Rühren 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Kolbeninhalt in 1,3 l 0,5 n Essigsäure gegossen und im Scheidetrichter umgeschüttelt. Dann werden 300 ccm Benzol zugegeben, nochmals geschüttelt und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Schicht wird noch zweimal mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit Wasser gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Hernach werden die Lösungsmittel und das überschüssige Inden abdestilliert; der Rückstand wird im Säbelkolben zunächst i. Vak. von nicht umgesetztem Zimtsäure-methylester befreit (Sdp.₁₁ 120 - 125°), wobei auf die Siedekapillare ein mit Stickstoff gefüllter Ballon aufgesetzt wird. Wenn i. Vak. bis 160° nichts mehr übergeht, wird der Rückstand bei 0,01 mm destilliert; Sdp._{0,01} 125 - 130°. Das Destillat erstarrt rasch und bildet nach dem Umkristallisieren aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 78 - 79°; Ausb. 57 g (31,4 % d. Th.).

4,853 mg Subst.	14,585 mg CO ₂	2,840 mg H ₂ O
C ₁₉ H ₁₈ O ₂ (278,3)	Ber. C 81,98	H 6,52
	Gef. C 82,05	H 6,55

β -Phenyl- β -[indanyl-(1)]-propionsäure-methyl-
ester (XXV)

45 g XXIV werden in 160 ccm Essigester in der Wärme gelöst und in einer Schüttelente mit 1 g 10-proz. Pd/Kohle bei Raumtemperatur und Normaldruck hydriert. Die Lösung nimmt rasch die berechnete Menge Wasserstoff auf (bei 20° etwa 4 l). Nach dem Ende der Hydrierung wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird i. Hochvak. destilliert; farblose, zähe Flüssigkeit vom Sdp._{0,01} 138 - 144°. Ausb. 40,8 g (90,8 % d. Th.).

4,603 mg Subst.	13,745 mg CO ₂	2,910 mg H ₂ O
C ₁₉ H ₂₀ O ₂ (280,3)	Ber. C 81,39	H 7,19
	Gef. C 81,52	H 7,08

β -Phenyl- β -[inden-(2)-yl-(1)]-propionsäure

1,5 g XXIV werden mit 0,75 g Ätzkali und 8 ccm Methanol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen des Methanols wird der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Äther ausgeschüttelt und der gelöste Äther durch Erhitzen auf dem Wasserbad vertrieben. Nach Erkalten wird die alkalische Lösung unter Rühren zu 20 ccm verd. Schwefelsäure getropft. Der Niederschlag wird in Äther

aufgenommen und die Lösung über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers bleibende Rückstand erstarrt kristallin; er wird mit Petroläther und wenig Äther angerieben und abgesaugt. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin oder viel 30-proz. Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle erhält man farblose Kristalle vom Schmp. $144 - 145^\circ$; Ausb. 1,3 g (91 % d. Th.).

4,734 mg Subst.	14,175 mg CO_2	2,530 mg H_2O
$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (264,3)	Ber. C 81,79	H 6,10
	Gef. C 81,73	H 5,98

Phenyl-[indanyl-(1)]-malonsäure-diäthylester (XXVII)

In einem mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit CaCl_2 -Rohr versehenen 500-ccm-Dreihalskolben suspendiert man 2,4 g granuliertes Kalium in 85 ccm absol. Toluol und erwärmt auf $70 - 80^\circ$. Dann läßt man 14,7 g Phenyl-malonsäure-diäthylester unter Rühren zutropfen. Anschließend wird 1 1/2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; in dieser Zeit scheidet sich das K-Salz als dicker Brei ab. Nun läßt man etwas abkühlen, tropft innerhalb von etwa 15 Min. 102 g 1-Chlor-indan (XXIII) unter leichtem Rühren zu und erhitzt unter Rückfluß und Rühren 40 Stdn. Nach dem Abkühlen wird in 200 ccm Wasser gegossen, im Scheidetrichter durchgeschüttelt und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Schicht wird einmal mit Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand fraktioniert destilliert. Zunächst wird i. Vak. bis etwa 180° geheizt, wobei nicht umge-

setzter Ester und XXIII bzw. Inden übergehen. Das verbleibende dunkelbraune Öl wird i. Hochvak. destilliert; schwach gelb gefärbte Flüssigkeit vom Sdp._{0,01} 160 - 164°. Ausb. 13,6 g (61,8 % d. Th.).

4,979 mg Subst.	13,735 mg CO ₂	2,960 mg H ₂ O
C ₂₂ H ₂₄ O ₄ (352,4)	Ber. C 74,97	H 6,86
	Gef. C 75,32	H 6,66

Phenyl-[indanyl-(1)]-essigsäure (XXVIII)

Zu einer Lösung von 8 g Ätzkali in 55 ccm Methanol werden 12,7 g XXVII gegeben und durch Erwärmen in Lösung gebracht. Das Ganze wird dann 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das Methanol unter vermindertem Druck abdestilliert und der trockene Rückstand in 80 ccm Wasser aufgenommen. Die alkalische Lösung wird einmal mit Äther ausgeschüttelt und der gelöste Äther auf dem Wasserbad vertrieben. Nach dem Erkalten wird die Lösung unter Rühren zu 150 ccm verd. Schwefelsäure getropft. Die ausfallende Malonsäure geht bereits bei Raumtemperatur unter Decarboxylierung in die Säure XXVIII über. Diese wird in Benzol aufgenommen, die Lösung über Na₂SO₄ getrocknet und das Benzol abdestilliert. Aus Ligroin farblose Kristalle vom Schmp. 138 - 139°. (Lit.¹⁴⁾: 141 - 142°); Ausb. 6,5 g (71,5 % d. Th.).

5,064 mg Subst.	15,030 mg CO ₂	2,830 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₁₆ O ₂ (252,3)	Ber. C 80,92	H 6,39
	Gef. C 81,02	H 6,26

Phenyl-[indanyl-(1)]-acetyl-chlorid (XXIX)

2,5 g XXVIII werden in einem 50-ccm-Kolben mit Rückflußkühler und CaCl_2 -Rohr mit 10 ccm Thionylchlorid und einigen Tropfen Pyridin versetzt. Die Mischung wird umgeschüttelt, bis die Säure sich gelöst hat; die Reaktion beginnt bald unter Gasentwicklung. Wenn sie nachgelassen hat, wird noch 1 1/2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das überschüssige Thionylchlorid unter vermindertem Druck abgezogen. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten und wird aus Petroläther unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. $77 - 78^\circ$. Ausb. 1,9 g (71 % d. Th.).

5,141 mg Subst.	14,170 mg CO_2	2,790 mg H_2O
10,169 mg Subst.	5,360 mg AgCl	
$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ClO}$ (270,8)	Ber. C 75,40	H 5,60 Cl 13,09
	Gef. C 75,22	H 6,07 Cl 13,03

Phenyl-[indanyl-(1)]-acetyl-diazomethan (XXX)

13 g XXIX werden in 80 ccm absol. Äther gelöst und zu einer Lösung von Diazomethan in 250 ccm trockenem Äther (erhalten aus 27 g Nitrosomethylharnstoff), die sich in einem mit Rührer, Tropftrichter und CaCl_2 -Rohr versehenen 500-ccm-Dreihalskolben befindet, unter Kühlung auf $0 - 5^\circ$ und Rühren innerhalb 30 min. getropft. Ein Teil des entstandenen XXX fällt aus. Das Gemisch wird dann bei Raumtemperatur über Nacht stehen gelassen. Der Äther wird im $25 - 30^\circ$ warmem Wasserbad i. Vak. abgezogen. Der verbleibende gelbe, kristalline Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert; gelbe Kristalle vom Schmp. $126 - 127^\circ$ (Zers.) in Übereinstimmung mit der Lit.¹⁴⁾. Ausb. 11,4 g (86 % d. Th.).

4,866 mg Subst.	13,945 mg CO ₂	2,650 mg H ₂ O
3,136 mg Subst.	0,310 ccm N ₂	(28°, 734 mm)
C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O (276,3)	Ber. C 78,23	H 5,84 N 10,14
	Gef. C 78,21	H 6,10 N 10,82

β -Phenyl- β -[indanyl-(1)]-propionsäure-methylester (XXV)

11,4 g XXX werden unter schwachem Erwärmen in 80 ccm absol. Methanol gelöst. Die Lösung wird in einen 250-ccm-Rundkolben mit Anschützaufsatz und Rückflußkühler gebracht und auf etwa 50° erwärmt. Dann werden kleine Portionen einer Suspension von 2 g Silberoxyd in 20 ccm absol. Methanol jeweils dann zugegeben, wenn die Gasentwicklung nachgelassen hat. Wenn alles Silberoxyd zugefügt ist, wird noch 1 1/2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird etwas Tierkohle zugegeben, nochmals aufgeköcht und filtriert. Der nach dem Abziehen des Methanols verbleibende Rückstand wird i. Hochvak. destilliert; Sdp._{0,01} 138 - 142°; Ausb. 9 g (77,8 % d. Th.).

4,765 mg Subst.	14,175 mg CO ₂	3,000 mg H ₂ O
C ₁₉ H ₂₀ O ₂ (280,3)	Ber. C 81,39	H 7,19
	Gef. C 81,19	H 7,05

β -Phenyl- β -[indanyl-(1)]-propionsäure (XXVI)

Die Säure XXVI wurde sowohl aus dem über die Stufen XXIII, XXVII, XXVIII, XXIX und XXX als auch aus dem über die Stufen XXII und XXIV dargestellten Methylester XXV erhalten.

8,7 g XXV werden in einer Lösung von 4 g Ätzkali in 60 ccm Methanol 1 1/2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das Methanol i. Vak. abgezogen und der Rückstand in Wasser gelöst. Die Lösung wird filtriert und unter Rühren zu 50 ccm verd. Schwefelsäure getropft. Der ausfallende klebrige Niederschlag wird in Äther aufgenommen, die Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Der gelbe zähflüssige Rückstand wird nach Zugabe von Petroläther und wenig Äther beim Reiben mit dem Glasstab kristallin. Aus Ligroin oder 50-proz. Essigsäure farblose Kristalle vom Schmp. 108 - 109°. (Lit. ¹⁴): 104 - 105°; Ausb. 7,1 g (86 % d. Th.).

4,689 mg Subst.	13,970 mg CO ₂	2,790 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₈ O ₂ (266,3)	Ber. C 81,17	H 6,81
(erhalten aus XXII)	Gef. C 81,31	H 6,66
4,608 mg Subst.	13,690 mg CO ₂	2,730 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₈ O ₂ (266,3)	Ber. C 81,17	H 6,81
(erhalten aus XXIII)	Gef. C 81,08	H 6,63

3-Phenyl-5-oxo-2a,3,4,5-tetrahydro-ace-
naphthen (XXXI)

3 g XXVI werden in einer 50-ccm-Polyäthylenflasche mit etwa 30 ccm wasserfreier Flußsäure übergossen und unter Umschütteln in Lösung gebracht. Nach zweitägigem Stehenlassen wird der größte Teil der Flußsäure abgeblasen. Der ölige, gelbbraune Rückstand wird mit 100 ccm 25-proz. K₂CO₃-Lösung neutralisiert und die Substanz dann in Benzol aufgenommen. Die wäßrige Phase wird noch einmal mit Benzol ausgeschüttelt, die organischen Phasen

werden vereinigt und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Benzol abdestilliert und der gelbe kristalline Rückstand aus Ligroin umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. $142 - 143^\circ$. (Lit. ¹⁴): $139 - 140^\circ$). Ausb. 2,4 g (86 % d. Th.).

5,179 mg Subst.	16,580 mg CO_2	3,060 mg H_2O
$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$ (248,3)	Ber. C 87,06	H 6,50
	Gef. C 87,40	H 6,61

3-Phenyl-2a,3,4,5-tetrahydro-acenaphthyliden-essigsäure-(5) bzw. 3-Phenyl-2a,3-dihydro-acenaphthen-essigsäure-(5) (XXXII)

In einen 250-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit CaCl_2 -Rohr versehen ist, werden 5 g durch Behandeln mit verd. Salzsäure gereinigtes, trockenes Zink und 25 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen absol. Benzol und absol. Toluol gegeben. Das Ganze wird auf etwa 80° erwärmt, dann werden der dritte Teil einer Lösung von 5 g XXXI und 10 ccm Bromessigsäure-äthylester in 50 ccm absol. Toluol sowie einige Jodkristalle zugegeben. Sobald die Reaktion begonnen hat, wird der Rest der Lösung so zugetropft, daß die Reaktion in Gang bleibt. Wenn alles zugegeben ist, wird unter Stickstoff 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird erkalten gelassen und mit 50 ccm verd. Schwefelsäure zersetzt. Das Gemisch wird mehrmals umgeschüttelt; dann wird die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt und einmal mit verd. Ammoniak geschüttelt. Schließlich wird mit Wasser neutral gewaschen und über

Na_2SO_4 getrocknet. Der nach dem Abziehen der Lösungsmittel verbleibende, dunkelrote Rückstand wird mit 25 ccm Benzol und 4 g P_2O_5 versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird auf Eis gegossen, etwas Benzol zugesetzt und nach dem Umschütteln die Phase getrennt. Die wäßrige Schicht wird zweimal mit Benzol ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen mit NaHCO_3 -Lösung neutral gewaschen und getrocknet. Der nach dem Abziehen des Benzols verbleibende Rückstand wird i. Hochvak. destilliert; Sdp._{0,03} 178 - 182°. Ausb. 4,6 g (72 % d. Th.).

Der gesamte ungesättigte Ester wird mit 2 g Ätzkali und 30 ccm Methanol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das Methanol abdestilliert und der trockene Rückstand in 50 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird mit Äther ausgeschüttelt, der gelöste Äther durch Erhitzen auf dem Wasserbad vertrieben und die erkaltete Lösung unter Rühren zu 100 ccm verd. Schwefelsäure getropft. Der Niederschlag wird abgesaugt und im Exsikkator über CaCl_2 getrocknet. Aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle farblose Nadeln vom Schmp. 135 - 136°; Ausb. 3,3 g (79 % d. Th.).

4,408 mg Subst.	13,440 mg CO_2	2,510 mg H_2O
$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (290,3)	Ber. C 82,73	H 6,25
	Gef. C 83,20	H 6,37

3-Phenyl-2a,3,4,5-tetrahydro-ace-
naphthen-essigsäure-(5) (XXXIII)

3 g XXXII werden in 50 ccm Essigester gelöst und in einer Schüttelente mit 80 mg 10-proz. Pd/Kohle bei Raum-

temperatur und Normaldruck hydriert, wobei die berechnete Menge an Wasserstoff (bei 25° etwa 260 ccm) innerhalb von 10 Min. aufgenommen wird. Dann wird filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende gelbe Öl erstarrt beim Erkalten, Versetzen mit etwas Petroläther und Reiben mit dem Glasstab zu gelben Kristallen. Aus 50-proz. Essigsäure farblose Nadeln vom Schmp. 177 - 178°; Ausb. 2,8 g (93 % d. Th.).

5,045 mg Subst.	15,140 mg CO ₂	3,100 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₂₀ O ₂ (292,4)	Ber. C 82,15	H 6,89
	Gef. C 81,92	H 6,88

4-Phenyl-2a,3,4,4a-tetrahydro-pyracen-on-(1)

(XXXIV)

4 g XXXIII werden in einer 100-ccm-Polyäthylenflasche mit 40 ccm wasserfreier Flußsäure übergossen und unter Umschütteln in Lösung gebracht. Man läßt 2 Tage stehen und bläst dann die Flußsäure ab. Der braune Rückstand wird mit 100 ccm 25-proz. K₂CO₃-Lösung neutralisiert. Das Keton XXXIV wird mit Benzol ausgeschüttelt, die benzolische Lösung mit Wasser neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Dann wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand im Säbelkolben i. Hochvak. destilliert; Sdp._{0,01} 139 - 142°. Das Destillat wird beim Anreiben mit Methanol kristallin. Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 129 - 130°; Ausb. 3,3 g (88 % d. Th.).

5,079 mg Subst.	16,375 mg CO ₂	3,070 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₁₈ O (274,3)	Ber. C 87,56	H 6,61
	Gef. C 87,99	H 6,76

XXXIV bildet ein rotes 2,4-Dinitro-phenylhydrazon, dessen Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Äthanol/Pyridin (2:3) bei 264 - 265° (Zers.) liegt.

5,110 mg Subst.	12,815 mg CO ₂	2,210 mg H ₂ O
2,776 mg Subst.	0,305 ccm N ₂ (27°, 723 mm)	
C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₄ (454,5)	Ber. C 68,71 H 4,88 N 12,33	
	Gef. C 68,54 H 4,85 N 11,88	

3-Phenyl-2a,3,4,4a-tetrahydro-pyracen (XXXV)

Ein Gemisch aus 2 g XXXIV, 2 g Ätzkali, 5 ccm 85-proz. Hydrazinhydrat und 20 ccm Diäthylenglykol wird in einem 50-ccm-Kolben 1 1/2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wird der Kühler entfernt und gebildetes Wasser und überschüssiges Hydrazinhydrat abdestilliert, bis die Temperatur des Kolbeninhalts auf 190° gestiegen ist. Nun wird ein Steigrohr aufgesetzt und das Gemisch 3 Stdn. bei 230 - 235° gehalten. Nach dem Abkühlen wird in 100 ccm Wasser gegossen und mit verd. Salzsäure angesäuert. Dann wird zweimal mit Benzol ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abziehen des Benzols i. Vak. bleibt ein hellbrauner öliges Rückstand, der nicht kristallisiert. Er wird i. Hochvak. destilliert; Sdp._{0,01} 134 - 137°. Farblose Flüssigkeit, die nach einigen Wochen zu farblosen Kristallen, Schmp. 46 - 47°, erstarrt; Ausb. 1,6 g (84 % d. Th.).

4,684 mg Subst.	15,830 mg CO ₂	3,300 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₂₀ (260,4)	Ber. C 92,26 H 7,74	
	Gef. C 92,24 H 7,88	

3-Phenyl-pyracen (XXXVI)

1,2 g XXXV werden mit 70 mg 10-proz. Pd/Kohle in einem 10-ccm-Spitzkolben mit Steigrohr im Salzbad unter Stickstoff erhitzt; die Wasserstoffentwicklung beginnt bei 270 - 280°. Man hält 2 Stdn. bei 310 - 320°; nach dieser Zeit hat die Gasentwicklung aufgehört. Nach dem Abkühlen wird der Kolbeninhalt bei 0,01 mm und 160° Ölbad) sublimiert. Das Sublimat ist hellgelb und bildet nach dem Umkristallisieren aus Ligroin farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 171 - 172°; Ausb. 0,9 g (76 % d. Th.).

4,684 mg Subst.	16,070 mg CO ₂	2,710 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₁₆ (256,3)	Ber. C 93,71	H 6,29
	Gef. C 93,63	H 6,47

5-Hydroxy-3-phenyl-2a,3,4,5-tetra-
hydro-acenaphthen (XXXVII)

In einem 250-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit CaCl₂-Rohr versehen ist, suspendiert man 2 g gepulvertes LiAlH₄ in 50 ccm absol. Äther. Dazu läßt man unter Rühren eine Lösung von 6,5 g XXXI in 50 ccm absol. Benzol innerhalb von 10 Min. tropfen, wobei schwache Erwärmung eintritt. Das Ganze wird 1 1/2 Stdn. unter Rühren und Rückfluß gekocht, in Eis gekühlt und unter Rühren mit 30 ccm Methanol/Äther (1:1) zersetzt. Dann wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Man trennt im Scheidetrichter; die wäßrige Schicht wird mit Äther oder Benzol ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen mit NaHCO₃- und gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel bleibt eine kristalline, fast farblose Substanz zurück. Aus Äthanol/Wasser

(7:3) farblose Nadeln vom Schmp. $170 - 171^{\circ}$; Ausb. 5 g (77 % d. Th.).

4,239 mg Subst.	13,430 mg CO ₂	2,700 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₈ O (250,3)	Ber. C 86,36	H 7,25
	Gef. C 86,46	H 7,13

3-Phenyl-2a,3-dihydro-acenaphthen (XXXVIII)

4 g XXXVII werden in einem 10-ccm-Spitzkolben mit Steigrohr mit 3 g KHSO₄ im Ölbad 1 1/2 Stdn. auf $160 - 165^{\circ}$ erhitzt. Danach ist die Wasserabspaltung beendet; man läßt abkühlen, versetzt mit Wasser und Äther und schüttelt durch. Die Phasen werden getrennt und die organische Schicht mit NaHCO₃- und gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ und Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt eine braune Flüssigkeit zurück, die durch Eiskühlung und Reiben mit dem Glasstab kristallisiert. Nach der Sublimation i. Hochvak. bei 0,01 mm und 160° erhält man farblose, wachsartige Kristalle vom Schmp. $52 - 53^{\circ}$; Ausb. 3,1 g (83,3 % d. Th.).

4,793 mg Subst.	16,325 mg CO ₂	3,080 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₆ (232,3)	Ber. C 93,06	H 6,94
	Gef. C 92,96	H 7,19

3-Phenyl-acenaphthen (XXXIX)

1,5 g XXXVIII werden mit 210 mg Schwefel gemischt und im 10-ccm-Spitzkolben mit Steigrohr im Ölbad erhitzt. Bei $170 - 180^{\circ}$ beginnt die H₂S-Entwicklung. Man hält die

Temperatur 1 1/2 Stdn. bei 210°. Dann wird noch 5 Min. auf 230° erhitzt, um die Reaktion zu beenden. Das rotbraune Produkt wird bei 0,01 mm und 170° (Ölbad) sublimiert. Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 104 - 105° (Lit. ¹⁴⁾: 105 - 106°); Ausb. 1,2 g (80,7 % d. Th.).

4,880 mg Subst.	16,710 mg CO ₂	2,750 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₄ (230,3)	Ber. C 93,87	H 6,13
	Gef. C 93,45	H 6,31

Lebenslauf

Am 4. Oktober 1936 wurde ich als Sohn des kaufmännischen Angestellten Emil Kießling und seiner Frau Margarete, geb, Saalfrank, in Hof geboren. Vom Herbst 1942 bis zum März 1945 besuchte ich in Hof, vom Herbst 1945 bis zum Sommer 1946 in Markt-leugast (Ldkr. Stadtsteinach) die Volksschule. Dann trat ich in das Jean-Paul-Gymnasium in Hof ein, wo ich 1954 die Reifeprüfung ablegte. Im November 1954 begann ich an der Universität Erlangen mit dem Studium der Chemie. Hier legte ich im November 1957 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Juni 1959 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab.

GEDRUCKT BEI LUDWIG MÖLLER ERLANGEN